

eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea

## **DETERMINACION DE Fe-55 Y Ni-63 EN MUESTRAS MEDIOAMBIENTALES**

Autor de la Tesis Doctoral:

**Angel Abelairas Arce**

Dirigida por:

**Dra. Margarita Eugenia Herranz Soler**

**Dra. Raquel Idoeta Hernandorena**

Bilbao, mayo de 2021



## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, quisiera mostrar mi agradecimiento al Prof. Fernando Legarda, director del LMBA, por haberme dado la posibilidad, material y temporal, de realizar esta Tesis y por la paciencia que ha mostrado a lo largo de todos estos años.

Así mismo, estoy muy agradecido a todos mis actuales compañeros del LMBA de la UPV/EHU: Maite, Aarón, Saroa, Conchi, Natalia y Mirene; por haberme ayudado con los innumerables análisis realizados y por sus sugerencias, críticas y opiniones, tanto respecto a los procesos como a la documentación.

También un agradecimiento retrospectivo a todos aquellos colegas que han pasado por el laboratorio estos años, todos ellos han contribuido en mayor o menor medida a que esta Tesis esté al fin realizada.

No me puedo olvidar aquí de aquellos amigos y familiares que, ajenos o no al mundo universitario y de la investigación, han estado a mi lado todos estos años dándome ánimos y apoyándome en la realización de este trabajo.

Y, por último, un agradecimiento especial para mis dos directoras, Margarita y Raquel, sin cuyo empuje y dedicación no hubiera podido completar esta Tesis.



## ÍNDICE:

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>II</b>
<b>Lista de Figuras:</b> .....	<b>VII</b>
<b>Lista de Tablas</b> .....	<b>IX</b>
<b>Capítulo 1.- OBJETO</b> .....	<b>11</b>
<b>Capítulo 2.- INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>16</b>
2.1.- Origen del Fe-55 y del Ni-63.....	16
2.2.- Contexto para la determinación del Fe-55 y del Ni-63 .....	17
2.3.- Química del hierro y del níquel .....	25
2.3.1.- Química del hierro .....	25
2.3.1.1.- Propiedades redox .....	25
2.3.1.2.- Fe(II) .....	27
2.3.1.2.1.- Comportamiento acido-base .....	27
2.3.1.2.2.- Compuestos .....	28
2.3.1.2.3.- Acción de los reactivos generales.....	28
2.3.1.3.- Fe(III) .....	29
2.3.1.3.1.- Comportamiento ácido-base .....	29
2.3.1.3.2.- Compuestos .....	30
2.3.1.3.3.- Acción de los reactivos generales.....	31
2.3.2.- Química del níquel .....	32
2.3.2.1.- Propiedades redox .....	32
2.3.2.2.- Ni(II).....	33
2.3.2.2.1.- Comportamiento ácido-base .....	33
2.3.2.2.2.- Compuestos .....	34
2.3.2.2.3.- Reactivos especiales, dimetilgloxima.....	34
2.3.2.3.- Ni(III).....	36
2.3.2.4.- Ni(IV) .....	36
2.4.- Equipos de medida.....	36
2.4.1.- Detectores de centelleo .....	36
2.4.2.- Equipo de medida por absorción atómica .....	44
2.5.- Obtención de resultados.....	49

---

2.6.- Validación.....	50
<b>Capítulo 3.- DESARROLLO.....</b>	<b>53</b>
3.1.- Generalidades .....	53
3.2.- Fase A: Pre-tratamiento de la muestra.....	53
3.3.- Fase B: Separación radioquímica .....	57
3.3.1.- Ítems a optimizar .....	59
3.4.- Fase C: Evaluación del rendimiento de la separación radioquímica.....	78
3.5.- Fase D: Proceso de recuento por centelleo líquido. ....	79
3.5.1.- Optimización de los parámetros de medida por centelleo líquido .....	79
3.5.1.1.- Protocolo de medida.....	80
3.5.1.2.- Blancos .....	82
3.5.1.3.- Elección de viales .....	85
3.5.1.4.- Elección del centelleador y relación centelleador/muestra .....	87
3.5.1.5.- Determinación de la eficiencia de detección .....	93
3.5.1.5.1.- Calibración de Ni-63. Curva de extinción de Ni-63 .....	96
3.5.1.5.2.- Calibración de Fe-55. Curva de extinción de Fe-55.....	104
3.5.1.6.- Validación de las curvas de extinción. ....	113
<b>Capítulo 4.- MÉTODO PROPUESTO .....</b>	<b>115</b>
4.1.- Matrices .....	115
4.2.- Reactivos, material y equipos .....	115
4.2.1.- Reactivos para la preparación de las muestras.....	115
4.2.2.- Material y equipos .....	117
4.3.- Pre-tratamiento .....	118
4.4.- Separación Radioquímica.....	121
4.5.- Cálculo del rendimiento de separación radioquímica por espectrometría de absorción atómica.....	123
4.5.1.- Determinación de rendimiento de la separación de hierro.....	123
4.5.2.- Determinación de rendimiento de la separación de níquel .....	125
4.6.- Medida en el equipo de centelleo líquido .....	126
4.7.- Obtención de resultados.....	128
4.7.1.- Determinación del rendimiento de separación .....	128
4.7.2.- Concentración de actividad.....	129
4.7.3.- Incertidumbres.....	131

---

4.7.4.- Cálculo del límite de detección .....	135
<b>Capítulo 5.- VALIDACIÓN.....</b>	<b>140</b>
5.1.- Contexto.....	140
5.2.- Procedimiento de Validación .....	141
5.2.1.- Estrategia .....	141
5.2.1.1.- Validación/Verificación .....	141
5.2.1.2.- Validación interna/externa .....	144
5.2.1.3.- Clasificación de matrices.....	145
5.2.1.4.- Clasificación de métodos: .....	147
5.2.1.5.- Intervalo de uso, requisitos de incertidumbre y límite de detección.....	148
5.2.1.6.- Selección de la estrategia de validación .....	150
5.2.2.- Protocolo de Validación .....	151
5.2.2.1.- Métodos.....	151
5.2.2.1.1.- Factores a valorar.....	151
5.2.2.1.2.- Valoración de resultados .....	153
5.2.2.2.- Aplicaciones informáticas de desarrollo propio .....	156
5.3.- Resultados de la validación de los métodos desarrollados de Ni-63 y Fe-55 .....	156
5.3.1.- Resultados de la validación del método para Ni-63 .....	158
5.3.2.- Resultados de la validación del método para Fe-55 .....	164
5.3.3.- Resultados del seguimiento del método propuesto para la determinación del Ni-63 y del Fe-55 .....	170
<b>Capítulo 6.- CONCLUSIONES .....</b>	<b>174</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>186</b>

## Lista de Figuras:

<i>Figura.- 1 Esquema de desintegración de Ni-63 [5].</i>	18
Figura.- 2 Esquema de desintegración de Fe-55 [4].	19
Figura.- 3 Esquema de separación de Ni-63 y Fe-55 propuesto por X. Hou [8].	22
Figura.- 4 Diagrama E-pH del hierro (III) $C=10^{-2}M$ .	26
Figura.- 5 Diagrama log C- pH para Fe (II) $10^{-2}M$ .	27
Figura.- 6 Diagrama log C- pH para Fe (III) $10^{-2}M$ .	30
Figura.- 7 Diagrama E-pH para Ni (II) $10^{-2}mM$ .	33
Figura.- 8 Diagrama log C-pH del Ni (II). $C=10^{-2}M$ .	34
Figura.- 9 Dimetilglioxima.	35
Figura.- 10 Quelato de coordinación 1:2 Ni-DMG.	35
Figura.- 11 Fototubo con su estructura de dínodos [37].	39
Figura.- 12 Quantulus 1220.	41
Figura.- 13 Blindaje del Quantulus 1220 [38].	42
Figura.- 14 Esquema de Espectrofotómetro de absorción atómica [39].	45
Figura.- 15 Lámparas de cátodo hueco.	45
Figura.- 16 Mechero de flujo laminar [40].	46
Figura.- 17 Equipo de absorción atómica PerkinElmer AAnalyst 200 [40].	47
Figura.- 18 Relación entre la absorbancia y la concentración para hierro a bajas concentraciones.	48
Figura.- 19 Relación entre la absorbancia y la concentración para hierro a altas concentraciones.	48
Figura.- 20 Comportamiento del $Fe^{3+}$ en función del pH.	60
Figura.- 21 Comportamiento del $Ni^{2+}$ en función del pH.	60
Figura.- 22 Comportamiento del $Mg^{2+}$ en función del pH.	61
Figura.- 23 Comportamiento del $Fe^{3+}$ y $Ni^{2+}$ en presencia de DMG en función del pH.	63
Figura.- 24 Fe+Ni+DMG pH6.	65
Figura.- 25 Precipitado decantado.	65
Figura.- 26 Espectro de la medida de una muestra test de Ni-63 con presencia de Co-60.	71
Figura.- 27 Espectro de la medida de una muestra test de Ni-63 libre de interferentes.	71
Figura.- 28 Variación de SQP y eficiencia de una muestra test de Fe-55 en función de los días transcurridos entre su preparación y medida.	77
Figura.- 29 Representación gráfica de las tasas de recuento (R, en cpm), con sus incertidumbres, de los blancos de Fe-55 y Ni-63.	84
Figura.- 30 Viales de polietileno.	87
Figura.- 31 Viales de vidrio.	87
Figura.- 32 Espectro de las muestras de calibración (XNI063H, XNI063B, XNI063C, XNI063D, XNI063E y XNI063F).	98
<i>Figura.- 33 Espectro de las muestras de calibración XNI063B, XNI063C, XNI063D, XNI063E, XNI063F y XNI063G.</i>	99

---

Figura.- 34 Ajuste de la eficacia quench, $EQ$ , (en azul y los valores experimentales en rojo), en tanto por uno, vs SQP.....	102
Figura.- 35 Incertidumbre absoluta de la eficiencia Quench, $EQ$ , frente al valor de SQP. ....	103
Figura.- 36 Espectros de las muestras de calibración XFE064A, XFE064D, XFE064C, XFE064E, XFE064B y XFE064K).....	107
Figura.- 37 Espectros de las muestras de calibración XFE064K, XFE064G, XFE064J, XFE064M, XFE064E, XFE064F y XFE064I.....	107
Figura.- 38 Espectros de las muestras de calibración XFE064I, XFE064L y XFE064H. ....	108
Figura.- 39 Ajuste de la eficiencia quench, $EQ$ , (en azul y los valores experimentales en rojo), en tanto por uno, vs SQP.....	110
Figura.- 40 Incertidumbre absoluta de la eficiencia quench, $EQ$ , ( $k=1$ ) vs $u(EQ)$ . ....	111
Figura.- 41 Evolución de la actividad medida de Fe-55 en una muestra test con los días transcurridos entre su preparación y medida .....	114
Figura.- 42 Evolución de la actividad medida de Ni-63 en una muestra test con los días transcurridos entre su preparación y medida.....	114
Figura.- 43 Esquema de las condiciones de operación del digestor de alta presión. ....	120
Figura.- 44 Actividades obtenidas, junto con sus incertidumbres ( $k=2$ ), en la validación de NI-63 en el caso de baja actividad. En rojo, el valor verdadero.....	160
Figura.- 45 Actividades obtenidas, junto con sus incertidumbres ( $k=2$ ), en la validación de NI-63 en el caso de alta actividad. En verde, el valor verdadero.....	162
Figura.- 46 Actividades medidas de Ni-63 frente a las actividades de los patrones nominales, con indicación de la línea de ajuste de dichos valores. ....	162
Figura.- 47 Actividades obtenidas, junto con sus incertidumbres ( $k=2$ ), en la validación de Fe-55 en el caso de baja actividad. En rojo, el valor verdadero.....	167
Figura.- 48 Actividades obtenidas junto con sus incertidumbres ( $k=2$ ), en la validación de Fe-55 en el caso de alta actividad. En verde, el valor verdadero.....	168
Figura.- 49 Actividades medidas frente a las actividades de los patrones nominales, con indicación de la línea de ajuste de dichos valores. ....	168

## Lista de Tablas

Tabla.- 1 Periodos de semidesintegración, mecanismo mayoritario de ésta (C.E.: captura electrónica) y su valor Q para los radionucleidos de níquel y de hierro considerados [4,5].	14
Tabla.- 2 Comparativa del tratamiento de digestión por microondas y fusión alcalina en la separación de Fe-55.	56
Tabla.- 3 Rendimientos de separación de níquel a pH 6 vs pH 9.	64
Tabla.- 4 Rendimientos de separación de hierro.	67
Tabla.- 5 Rendimientos de separación de níquel en distintas matrices	69
Tabla.-6 Factores de descontaminación obtenidos con le resina Ni-Resin® para diferentes radionucleidos [54].	70
Tabla.- 7 SQP y tasas de recuento (R, en cpm) de una muestra test de Fe-55 medida en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , en días).	75
Tabla.- 8 SQP y tasas de recuento (R, en cpm) de una muestra test de Fe-55, medida en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , en días); con $H_3PO_4$ .	76
Tabla.- 9 SQP y tasas de recuento (R, en cpm) de un muestra test de Ni-63 medida en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , en días).	78
Tabla.- 10 Eficiencias y figura de mérito (FOM) observadas en la medida de Ni-63 empleando los protocolos de H-3 y C-14.	82
Tabla.- 11 Tasa de recuento de blancos (R, en cpm) para diferentes matrices de Fe-55, junto con su incertidumbre ( $u_R$ ) con $k=1$ .	83
Tabla.- 12 Tasas de recuento de blancos (R, en cpm) para diferentes matrices de Ni-63, junto con su incertidumbre ( $u_R$ ) con $k=1$ .	84
Tabla.- 13 Valores medios de las tasa de recuento (R, en cpm) de los blancos de Ni-63.	89
Tabla.- 14 Valores medios de las tasa de recuento (R, en cpm) de los blancos de Fe-55.	89
Tabla.- 15 Eficiencia y FOM para Fe-55 utilizando UGLLT, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).	90
Tabla.- 16 Valores de eficiencia y FOM para Fe-55 utilizando INSTA GEL PLUS, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).	90
Tabla.- 17 Eficiencia y FOM para Fe-55 utilizando OPTIPHASE HISAFE 3, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).	90
Tabla.- 18 Eficiencia y FOM para Ni-63 utilizando UGLLT, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).	91
Tabla.- 19 Eficiencia y FOM para Ni-63 utilizando INSTA GEL PLUS, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).	91
Tabla.- 20 Eficiencia y FOM para Ni-63 utilizando OPTIPHASE HISAFE 3, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).	92
Tabla.- 21 Valores de eficiencia, tasa de recuento (R, cpm) y FOM en ratios 10:10 y 17:3 en volumen de centelleador y muestra para Fe-55 y Ni-63.	93
Tabla.- 22 Características de las muestras de calibración para la obtención de la curva de extinción de Ni-6, la incertidumbre está expresada con $k=1$ .	97

---

Tabla.- 23 SQP, tasa de recuento netas R (en cpm) y eficiencias obtenidas (en tanto por uno) con sus incertidumbres, con k=1 para el Ni-63.....	101
Tabla.- 24 Eficiencias de detección experimentales ( $\varepsilon$ ) y eficiencias quench, EQ, (tanto por un); sus incertidumbres (k=1) y la diferencia relativa entre las eficiencias (%). .....	104
Tabla.- 25 Características de las muestras de calibración para la obtención de la curva de extinción de Fe-55; incertidumbre con k=1. ....	106
Tabla.- 26 SQP, tasa de recuento netas R (en cpm) y eficiencias obtenidas (en tanto por uno) con sus incertidumbres (k=1) para el Fe-55. ....	109
Tabla.- 27 Eficiencias de detección experimentales ( $\varepsilon$ ) y quench (EQ) y sus incertidumbres (k=1). Diferencia relativa entre las eficiencias (%). ....	112
Tabla.- 28 Tabla de condiciones de operación de digestor de alta presión.....	120
Tabla.- 29 Límites de detección (LD) para Fe-55 en diferentes matrices, tiempos de recuento (t), cantidad de muestra (M/V) y rendimientos de separación radioquímica ( $\eta$ ) a fecha de medida y a fecha de referencia de resultados. ....	139
Tabla.- 30 Límites de detección (LD) para NI-63 en diferentes matrices, tiempos de recuento (t), cantidad de muestra (M/V) y los rendimientos de separación radioquímica ( $\eta$ ) a fecha de medida y a fecha de referencia de resultados. ....	139
Tabla.- 31 Definiciones de validación/verificación.....	142
Tabla.- 32 Valores Ni-63 obtenidos en la validación del método, con los valores de referencia y los indicadores de la validación.....	161
Tabla.- 33 Contribución relativa (%) de los diversos parámetros de la medida de Ni-63 a su incertidumbre en los casos de las evaluaciones de la Tabla 32. ....	163
Tabla.- 34 Valores de actividad, incertidumbre y límite de detección obtenidos para el Fe-55 en la validación del método, con los valores de referencia y los indicadores de la validación. ....	166
Tabla.- 35 Contribución relativa (%) de los diversos parámetros de la medida de Fe-55 a su incertidumbre en los casos de las evaluaciones de la Tabla 34. ....	170
Tabla.- 36 Análisis de los resultados obtenidos en el seguimiento del procedimiento de determinación de Ni-63 y de Fe-55.....	173

## Capítulo 1.- OBJETO

En la actualidad los procesos de Desmantelamiento y Clausura (D&D, del inglés decommissioning and dismantling) de instalaciones nucleares, y sobre todo de centrales nucleares, son uno de los retos tecnológicos y logísticos a los que se enfrenta el sector nuclear debido a que los reactores nucleares que se instalaron en la primera etapa, década de los 60, están alcanzando o alcanzarán en los próximos años el fin de sus periodos de explotación. Además de los productos de fisión y restos del combustible, y como resultado de procesos de activación neutrónica, el inventario de radionucleidos artificiales en una central nuclear es muy amplio, tanto cualitativa como cuantitativamente. El proceso de D&D presenta como uno de sus retos la gestión de los residuos generados durante su desarrollo, pero también el impacto ambiental que este pudiera tener debido a la posible dispersión de estos al medio ambiente. Este hecho tiene una gran relevancia no solo en el sector de la generación nuclear de energía, sino también en plantas de reprocesado e investigación y en instalaciones de pruebas de armas nucleares [1].

Una vez extraído el combustible gastado de una central nuclear gran parte de la radioactividad residual en la instalación proviene de los materiales de construcción y de los utilizados como moderadores. Durante el proceso de desmantelamiento de dichos materiales estructurales se van a generar residuos radiactivos que deberán de ser clasificados para su correcta gestión o desclasificación. Esta clasificación requiere del inventario de la radioactividad existente en ellos en términos de concentración de actividad de ciertos radionucleidos, habitualmente ya predefinidos. Este inventario se realiza, en primera aproximación, realizando medidas in-situ; estas medidas se complementan con la realización de determinaciones en el laboratorio sobre muestras pre-seleccionadas a partir de las medidas in-situ y posteriormente recolectadas. Al margen de otros retos en el campo de la ingeniería está claro que la caracterización de materiales para decidir su consideración o no como residuos radiactivos es de vital importancia, tanto desde el punto de vista medioambiental, como desde el punto de vista técnico, económico y social, toda vez que la gestión de residuos radiactivos y/o nucleares tiene un impacto sobre la opinión pública que es difícil de eludir. Otro de los retos de estos procesos de D&D, al margen de los procesos

---

de caracterización de estos materiales estructurales, es el análisis de estos radionucleidos en el medio ambiente de la propia instalación y de su entorno, como forma de controlar el impacto del proceso de desmantelamiento en sí mismo, análisis que se definen y estructuran a partir de los Programas de Vigilancia Radiológica Ambiental (PVRA) que se establecen al efecto y que incluyen la realización de determinaciones en los diferentes sectores medioambientales, típicamente: aguas superficiales y subterráneas, suelos, sedimentos, partículas atmosféricas y biota, así como organismos indicadores. Además, se debe poder garantizar la descontaminación de la zona, objetivo final del desmantelamiento, para asegurar que los usos que puedan darse a los terrenos de su antiguo emplazamiento en el futuro no supongan riesgos radiológicos para la población ni para el medio ambiente en su conjunto [1].

Por lo tanto, el desarrollo, implementación y validación en el laboratorio de procedimientos para la determinación de los radionucleidos, cuya presencia es esperable cuando se abordan los procesos de D&D, es de fundamental importancia. Así mismo, estos procedimientos deben poder realizarse de forma rápida y fiable, alcanzando los límites de detección requeridos por los organismos reguladores, tanto para posibilitar la clasificación de materiales como residuos radiactivos o su desclasificación, como para garantizar la limpieza del proceso y la posterior liberación de la zona, tarea fundamental cuando se aborda el D&D de una instalación nuclear y, por lo tanto, de una central.

Muchos de los radionucleidos de periodo largo que hay que cuantificar para los propósitos ya comentados son los llamados de difícil medida (DTM, por *difficult to measure* en inglés) [2] porque resultan ser normalmente emisores de radiaciones de baja energía, básicamente emisores de radiaciones beta menos, captura electrónica (rayos X o electrones Auger) o alfa, es decir, de radiaciones de poca penetración, a diferencia de los emisores gamma que normalmente no entrañan gran dificultad en su determinación. Su identificación requiere de procedimientos que hacen uso de separaciones químicas complejas para aislar dichos radionucleidos del resto de emisores con los que suelen aparecer. Entre estos radionucleidos de difícil medida pueden citarse a H-3, C-14, Cl-36, Ca-41, I-129, Tc-99, Fe-55 y Ni-63. La determinación de estos radionucleidos presenta unas dificultades específicas, sobre todo cuando su determinación se debe de realizar sobre muestras sólidas, tanto orgánicas como inorgánicas.

De entre estos radionucleidos se ha elegido el Fe-55 y el Ni-63 para la realización de esta Tesis, por ser aquellos que pueden tener un mayor nivel de impacto dosimétrico de entre los reseñados, no por sus factores de conversión a dosis, que son básicamente cero tanto para inmersión en nube como para exposición externa, y de los más bajos de entre los considerados tanto para inhalación como para ingestión (en mSv/Bq, para Ni-63:  $1,30E-06$  y  $1,50E-07$ ; y para Fe-55:  $7,70E-07$  y  $3,30E-07$ , respectivamente) [3], sino porque dado su origen están presentes en una gran cantidad de materiales estructurales y de equipamiento de la instalación y, por lo tanto, va a ser mayor su dispersión al medio ambiente durante los procesos de D&D. También hay que señalar que por la tecnología de los reactores existentes en España, no se espera la presencia de Cl-36 y también que la metodología para la determinación del H-3 y el C-14 en muestras sólidas y líquidas se encuentra mucho más desarrollada. Por lo tanto, el presente trabajo se va a centrar en el desarrollo e implementación de un procedimiento para la determinación conjunta de estos dos radionucleidos en muestras medioambientales, aunque también sería aplicable a matrices de carácter industrial; en este trabajo también se desarrolla y propone un procedimiento general de validación para procedimientos radioanalíticos, que posteriormente se aplica al procedimiento aquí desarrollado permitiendo su preceptiva validación previa a ser considerado como un procedimiento de rutina en el laboratorio.

El origen del Fe-55 y el Ni-63 se basa, principalmente aunque no exclusivamente, en el hecho de que el acero inoxidable existente en una gran parte de los materiales estructurales y equipamiento de los reactores nucleares contiene en su composición hierro y níquel estables que resultan neutrónicamente activados durante el funcionamiento del reactor. Estos hierro y níquel estables también aparecen a nivel de trazas en el hormigón y otros materiales, donde se produce el mismo efecto de activación.

Como resultado de la activación de los isótopos de hierro se producen dos isótopos radiactivos, el Fe-55 (periodo de semidesintegración = 2,605 años) y el Fe-59 (periodo de semidesintegración = 44 días) [4]. Debido al corto periodo del Fe-59, solo el Fe-55 tiene interés radiológico. Por otro lado, hay que mencionar que el Fe-59 se determina de forma fácil por espectrometría gamma.

Por otra parte, la activación neutrónica del níquel da como resultado la aparición de tres isótopos radiactivos, el Ni-59, el Ni-63 y el Ni-65. De ellos, el Ni-65 es el predominante, pero teniendo en cuenta que su periodo de semidesintegración es de tan solo 2,5 horas, es el Ni-63, con un periodo de semidesintegración de 98,7 años [5], el que debe de ser determinado cuando se realicen procesos de caracterización y/o de impacto ambiental. También se debe mencionar que el Ni-65 se determina de forma fácil por espectrometría gamma. Por otro lado, hay que añadir que el cociente con el que aparecen Ni-59/Ni-63 en el reactor es del orden de 0,01 [6], con lo que, a pesar de su alto periodo ( $7,6E+03$  años), tampoco va a ser prioritaria la determinación del Ni-59. En la Tabla 1 se presentan los periodos de estos radionucleidos, junto con su forma prioritaria de desintegración y el valor Q de la desintegración correspondiente.

Isótopo	Periodo de semidesintegración	Desintegración	Valor Q de la desintegración (keV)
Fe-55	2,747 años	C. E.	231,21
Fe-59	44,494 días	Beta menos	1565,0
Ni-59	76000 años	C. E.	1072,76
Ni-63	98,7 años	Beta menos	66,980
Ni-65	2,5172 horas	Beta menos	2137,1

*Tabla.- 1 Periodos de semidesintegración, mecanismo mayoritario de ésta (C.E.: captura electrónica) y su valor Q para los radionucleidos de níquel y de hierro considerados [4,5].*

Como puede observarse en esta Tabla 1, de los dos radionucleidos de interés considerados en este trabajo, el Fe-55 decae a través de un mecanismo de captura electrónica con una probabilidad el 100% y el Ni-63, con un mecanismo beta menos, también con una probabilidad del 100%.

Esta Tesis se desarrolla en 6 Capítulos.

En este Capítulo 1 se describe el Objeto general de la Tesis.

El Capítulo 2, Introducción, presenta las bases teóricas, instrumentales y metodológicas para la realización de este trabajo: analiza el origen de la aparición de Fe-55

y Ni-63 en el ambiente, el contexto para su determinación así como la química de ambos elementos. Este Capítulo 2 se completa con la descripción de los instrumentos utilizados y la metodología para la obtención de los resultados requeridos así como las bases para el desarrollo de un protocolo de validación.

El Capítulo 3, Desarrollo, presenta el desarrollo del método radioanalítico.

El Capítulo 4, Método propuesto, describe en detalle dicho método.

El Capítulo 5, Obtención de resultados, describe la formulación seguida y los resultados obtenidos.

El Capítulo 6, Validación, propone y aplica la estrategia de validación al método propuesto.

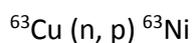
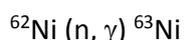
El Capítulo 7, contiene las Conclusiones de este trabajo.

## Capítulo 2.- INTRODUCCIÓN

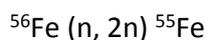
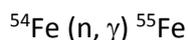
### 2.1.- Origen del Fe-55 y del Ni-63

Como ya se ha señalado, tanto el níquel como el hierro, objeto ambos de esta Tesis, son productos de activación neutrónica.

El Ni-63 es producido por reacciones neutrónicas con isótopos del níquel y del cobre:



y el Fe-55 es producido por reacciones de activación neutrónica con dos de los isótopos estables mayoritarios del hierro:



Por lo tanto, aquellos componentes estructurales o instrumentales de una instalación nuclear en los cuales aparezcan entre sus constituyentes hierro, níquel o cobre, y que se hayan encontrado sometidos a un flujo neutrónico debido al propio funcionamiento de la instalación, serán susceptibles de contener cantidades mensurables de Ni-63 y/o Fe-55 que determine que deban de ser considerados, o no, como residuos radiactivos. Esto no solo afecta a materiales y componentes estructurales del reactor sino incluso al hormigón del propio blindaje debido a la presencia en él de trazas de níquel y cobre.

Fundamentalmente, hay que considerar que teniendo en cuenta que el níquel se encuentra en altas concentraciones en materiales de acero, hasta el 22 % (acero tipo 314) [7], y dado que el hierro es el componente fundamental del acero, los componentes de la instalación que contengan este material deberán de ser controlados en cuanto a su contenido de Fe-55 y Ni-63 para su posterior desclasificación o consideración como residuo radiactivo.

Sin embargo, no solo durante el funcionamiento de la instalación nuclear, sino también y sobre todo durante la realización física de su proceso de desmantelamiento, se puede producir la dispersión de estos radionucleidos a los diferentes sectores medioambientales: aire, agua y suelos o sedimentos y desde ellos, producirse la contaminación de la biota y/o alimentos tanto de forma directa como por mecanismos de transferencia. El control del contenido, entre otros, de los radioisótopos Fe-55 y del Ni-63 en el medioambiente, durante y después del desmantelamiento, es una condición fundamental para garantizar la forma correcta en que éste se está llevando a cabo y para poder considerar liberados y listos para nuevos usos los terrenos ocupados por la instalación.

Podemos por lo tanto concluir, que tanto el Fe-55 como el Ni-63 son radioisótopos a determinar en los procesos de desmantelamiento de instalaciones nucleares. Estos procesos involucran la necesidad de realizar medidas de ambos radionucleidos en plazos de tiempo reducidos y en gran variedad de matrices, tanto medioambientales como industriales, así es que se hace necesario el disponer de métodos validados que cumplan con ambas condiciones: rapidez y amplio espectro de aplicación, proporcionándonos además los límites de detección requeridos por los organismos reguladores competentes. En este contexto se enmarca esta Tesis.

## **2.2.- Contexto para la determinación del Fe-55 y del Ni-63**

El Ni-63 es un radionucleido emisor beta puro, cuya energía máxima de emisión beta es de 66,980 KeV, teniendo su espectro de radiación beta un valor medio de 17,434 KeV. Este radionucleido se desintegra a Cu-63, isótopo estable, con un periodo de semidesintegración de 98,7 años [5]. Puede observarse el esquema de desintegración en la Figura 1.

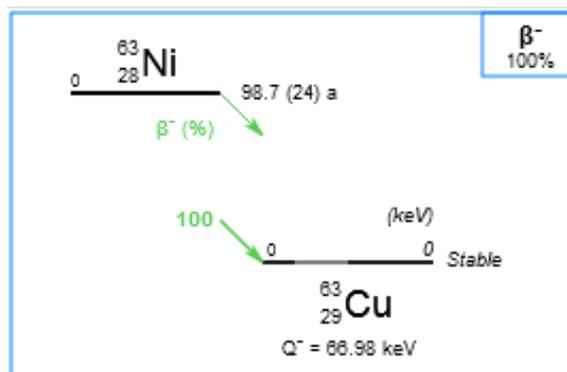


Figura.- 1 Esquema de desintegración de Ni-63 [5].

Al ser el Ni-63 un emisor beta puro, su determinación se deberá de realizar a partir de la cuantificación de la emisión de esos electrones; dado su espectro continuo dicha determinación requiere de una separación y purificación previa del níquel para aislarlo de otros radionucleidos que pudieran interferir radiológicamente en su medida.

De entre los dos equipos de medida de emisiones electrónicas más habituales, el contador proporcional de flujo de gas proporciona eficiencias de detección bajas en el caso de la medida de las emisiones procedentes del Ni-63, al tratarse de un emisor de baja energía y dada la dependencia de la eficiencia con la energía en este tipo de detectores y que las radiaciones han de atravesar previamente la propia muestra y la ventana del detector para poder ionizar y ser detectadas en el interior del contador proporcional. Además, su geometría de medida sería básicamente  $2\pi$  con lo que no se maximizaría las posibilidades geométricas de ser detectados. Por lo tanto, su determinación más adecuada sería mediante la técnica de centelleo líquido, cuya eficiencia de detección es mayor para emisores beta de baja energía, alcanzando valores de hasta el 80 % [8], ya que los detectores de centelleo líquido carecen de ventana de acceso al detector, las radiaciones beta no sufrirán del fenómeno de autoabsorción y la geometría de medida es  $4\pi$ , es decir, las posibilidades geométricas de ser detectados son máximas. La técnica de centelleo líquido también tiene la ventaja de que al permitir la visualización del espectro, permite chequear la posible aparición, junto a éste, de otros interferentes indeseados y, en ocasiones, posibilita su deconvolución [9]. Sin embargo, los detectores proporcionales de flujo de gas no permiten ese chequeo visual. Por lo tanto, es el centelleo líquido el equipamiento elegido en esta Tesis para medir las emisiones procedentes de este radionucleido.

El Fe-55 por su parte, se desintegra con un periodo de semidesintegración de 2,747 años, vía captura electrónica, a Mn-55, isótopo estable, con emisión de electrones Auger K, de energía en el rango de entre 4,953 y 5,210 keV, con un porcentaje de emisión del 60%, y de rayos X de baja energía de entre 6,51 y 5,89875 keV, siendo la mayoritaria la de 5,89875 keV, con un porcentaje de emisión del 16,57 %, siendo el porcentaje de emisión total de Rx del orden del 28%. EL 12% restante son electrones Auger de menor energía y unos pocos fotones de otras transiciones con probabilidades despreciables. Véase el esquema de desintegración en la Figura 2.

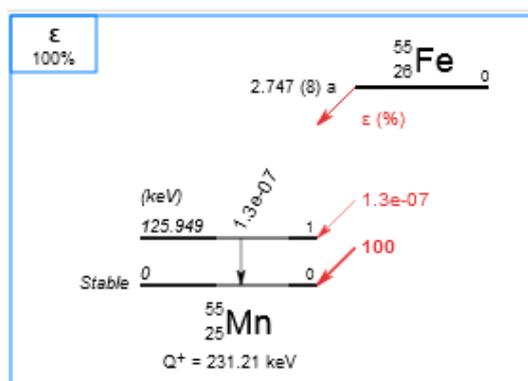


Figura.- 2 Esquema de desintegración de Fe-55 [4].

En este caso, la medida de Fe-55 puede ser llevada a cabo, en principio, a partir de la cuantificación de sus emisiones fotónicas y, por lo tanto, usando detectores de espectrometría de rayos X o detectores gamma de baja energía o a partir de la cuantificación de su emisión electrónica, bien por medio de un contador proporcional o bien por medio de un equipo de centelleo líquido. En todos los casos, y al igual que pasaba con el Ni-63, la determinación del Fe-55 requiere de una separación y purificación previa; en el caso de realizarse una cuantificación de la emisión fotónica, para evitar su autoabsorción en la propia muestra, y en el caso de realizarse una cuantificación electrónica, para evitar las interferencias creadas por otros radionucleidos emisores beta. Con lo cual, la elección del equipamiento de medida va a depender de su eficiencia; en todo ellos, salvo en el centelleo líquido, la eficiencias son menores, o del orden, del 1% [8]; la técnica de medida mediante centelleo líquido presenta eficiencias de detección más elevadas al detectar en modo  $4\pi$ , sin sufrir el fenómeno de autoabsorción de la propia muestra y detectando ambas radiaciones, rayos X y electrones Auger, pudiéndose alcanzar valores de eficiencia de

detección del 40 % en muestras con contenido en hierro menor de 10 mg, bajando al 15 % cuando el contenido en hierro es del orden de 200 mg [8].

Sin embargo, hay que insistir en que el uso de la técnica de centelleo líquido, es decir, de la realización de una espectrometría de electrones, debido al carácter continuo que presentan los espectros medidos de las emisiones beta y fundamentalmente a la mala resolución energética de los equipos de centelleo líquido, implica necesariamente un muy preciso aislamiento, o separación de los elementos que se desea medir de la muestra que los contiene, con el objetivo de evitar que otros emisores beta o de rayos X, presentes en la muestra a medir, produzcan interferencias en los espectros de Ni-63 o de Fe-55 que lleven a malinterpretar los resultados obtenidos. Pero no solo la existencia de otros emisores beta en la muestra conduce a que se puedan dar resultados anómalos, también la existencia de otras sustancias en ella puede contribuir a que la propia muestra produzca extinción (“quenching”) en las señales emitidas y, por lo tanto, alteraciones significativas en la eficiencia de detección. Véase el apartado de esta Tesis 2.4.1.- “ Detectores de Centelleo”.

Por lo tanto, el procedimiento para la determinación del Fe-55 y Ni-63 en cualquier tipo de muestra deberá incluir esta separación radioquímica entre sus pasos, que se pueden resumir de la siguiente manera:

- a) Pre-tratamiento de la muestra: metodología para extraer de la matriz sólida el níquel y el hierro contenidos en ella, pasándolos a una solución; este paso no es específico, con lo que no solo estos elementos pasan a la solución. Se suelen usar procedimientos de lixiviación, disolución total o disgregaciones alcalinas en cualquier tipo de muestra sólida, incluidos filtros de captación atmosférica.
- b) Separación radioquímica del níquel y del hierro: metodología para obtener una solución que contenga solo estos elementos. Existen diferentes procedimientos, sin embargo los existentes de tipo secuencial parten del método general descrito por Xiaolin Hou [8].
- c) Determinación del rendimiento de separación: metodología para la cuantificación analítica en dicha solución del elemento que se ha separado

químicamente para evaluar el rendimiento de esta separación. Los diferentes procedimientos existentes incluyen la técnicas de espectrometría de absorción atómica y las técnicas gravimétricas; ambas incluyendo la adición, al principio del proceso, de un portador estable del mismo elemento químico que el radionucleido a determinar; y las técnicas de la doble determinación o el trazado de la propia muestra, ambas incluyendo el uso de un trazador radiactivo del mismo radionucleido a determinar.

- d) Medida de la muestra test obtenida en los pasos previos: metodología para obtener un espectro óptimo utilizando las condiciones de medida más adecuadas.
- e) Obtención de resultados: metodología para proporcionar la concentración de actividad del radionucleido de interés en la muestra, con su incertidumbre y los correspondientes límites crítico y de detección. De entre las distintas formulaciones existentes, sobre todo para el caso de la obtención de los límites de detección, cada vez se abre paso con más fuerza la derivada del uso de la norma ISO 11929 [10].

Podemos encontrar en la literatura una gran variedad de procedimientos para la determinación de Fe-55 y Ni-63 [8,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27]. Entre estas publicaciones, cabe señalar las normas ISO 22515 y ISO/DIS 23655-1 [28,29], así como los procedimientos de CETAMA [30,31], en cuyo desarrollo y validación se ha participado.

En cuanto a la separación radioquímica de níquel cabe señalar que, tal y como se desprende del análisis bibliográfico, los procedimientos existentes y comúnmente aplicados para su separación radioquímica están principalmente basados en la formación de un complejo de níquel con dimetilglioxima (DMG), Ni-DMG, la extracción orgánica del complejo Ni-DMG [11,12,13,14,15], la quelación, el intercambio iónico o la cromatografía [16,17,18,19,20,21]. Sin embargo, la cromatografía o el intercambio iónico, no es capaz de separar los isótopos de Ni del Cr, Cs Sr, Eu y otros elementos de tierras raras [8].

En cuanto a la separación radioquímica de hierro, la bibliografía analizada nos muestra que la quelación, el intercambio aniónico o la extracción líquido-líquido han sido utilizados en la separación de hierro de otros radionucleidos [22,23] así como la utilización de resinas cromatográficas selectivas, por ejemplo la TRU Resin [24,25,26,27].

Sin embargo, todos estos procedimientos, se basan en la utilización de dos alícuotas distintas, una para aplicar sobre ella el procedimiento del Ni-63 y otra para aplicar sobre ella el procedimiento del Fe-55. X. Hou, sin embargo, propone un nuevo procedimiento [8] que combina la precipitación de hidróxidos, el intercambio iónico y la extracción cromatográfica para conseguir una separación efectiva y simultánea tanto del níquel como del hierro, de manera que sobre una sola alícuota de muestra, se puede aplicar un único procedimiento secuencial que nos permite la obtención de dos muestras test, una para el Fe-55 y otra para el Ni-63.

También podemos encontrarnos en la bibliografía [32,33,34] procedimientos de separación simultánea basados íntegramente en el esquema de separación propuesto por X. Hou, que se presenta en la Figura 3.

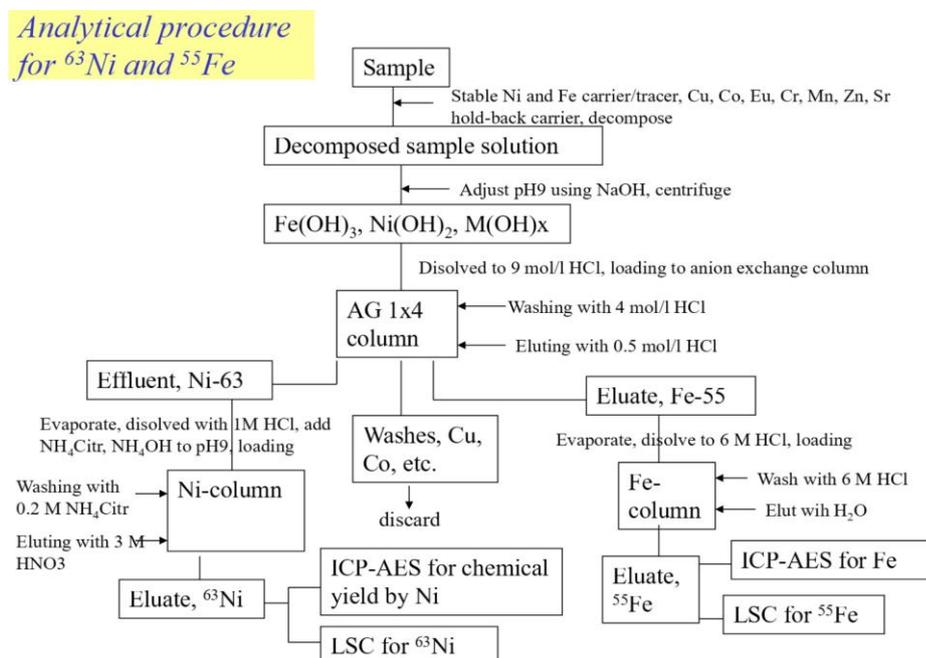


Figura.- 3 Esquema de separación de Ni-63 y Fe-55 propuesto por X. Hou [8].

Es el objetivo de esta Tesis el poner a punto, validar e implementar en el laboratorio un método secuencial de determinación simultánea del Ni-63 y del Fe-55. Por lo tanto, partiremos del método propuesto por X. Hou. Ahora bien, consideramos que este método tiene algunos aspectos mejorables u optimizables, que a continuación resumimos y que se verán con más detalle en el Capítulo 3, "Desarrollo", de este documento.

La mayoría de estos procedimientos parten de una pequeña cantidad de muestra que es lixiviada antes de proceder a la separación radioquímica. La lixiviación tiene la ventaja de que la disolución obtenida no contiene tantos interferentes como podría contener una muestra completamente disuelta, lo que también posibilita el que el procedimiento de separación sea menos exigente pero, sin embargo, estas ventajas son anuladas por el hecho de que se corre el riesgo de no ser capaces de llevar a solución todo el hierro y níquel contenido en la muestra origen, no teniendo además mecanismos para evaluar el rendimiento de esa disolución. En cuanto a la cantidad de muestra, las ventajas de tomar una alícuota mínima, como son el hecho de que facilita el proceso de pre-tratamiento y minimiza el contenido en interferentes en la solución, se ven anuladas por el hecho de que los límites de detección se incrementan de forma inversamente proporcional a la cantidad de muestra tratada y, en ocasiones, son insuficientes para determinar el contenido de los radionúclidos objeto de estudio cumpliendo, al mismo tiempo, con los límites de detección requeridos por el organismo regulador. Asimismo, una pequeña cantidad de muestra no siempre garantiza la representatividad de la muestra y por ende de los resultados obtenidos.

Se puede por lo tanto concluir que estos procedimientos son, en general, válidos cuando no se requieren límites de detección muy bajos, cuando se tenga la seguridad razonable de que tanto el níquel como el hierro van a poderse extraer de la muestra origen por lixiviación y cuando la muestra se pueda considerar homogénea.

Sin embargo, si se desea alcanzar límites de detección bajos, aunque limitados por la tecnología de los equipos de detección, o si no se tiene una elevada confianza en el carácter homogéneo de la muestra origen cuyo contenido en Ni-63 y Fe-55 se desea conocer, es necesario el uso de una mayor cantidad de muestra. Como ya se ha comentado, este aumento de masa conlleva un aumento de interferentes en la solución. Es lo que se denomina efecto matriz en la separación radioquímica e interfiere tanto en la

determinación del rendimiento como en el grado de purificación de estos radionucleidos, que puede llegar a complicar la medida de éstos por centelleo líquido. Esto implica la necesidad de trabajar en la optimización de los procedimientos de separación radioquímica del níquel y del hierro para que sean lo más específicos posibles.

Por otra parte, la necesidad de tener una seguridad de extracción al 100 % del hierro y del níquel contenidos en la muestra origen implica la necesidad de utilizar otros procedimientos de pre-tratamiento de las muestras, al margen de la lixiviación, que nos aseguren su total disolución.

Existen otros problemas añadidos, específicos de la determinación de Fe-55. Por una parte, el hierro como elemento químico está bastante extendido en la naturaleza, es el segundo elemento en abundancia de la corteza terrestre [35] y es, a su vez, el que se utiliza para la determinación del rendimiento de la separación radioquímica. Esto obliga a tener bien determinada su concentración (y también, aunque en menor medida, la del níquel) en las muestras que vamos a procesar; además complica la determinación del rendimiento dado que éste se va a realizar por diferencia, como ya veremos más adelante en este mismo documento. Por otra parte, nos encontramos con los problemas asociados a la medida por centelleo líquido debido al color amarillento que el hierro proporciona a las muestras que se van a medir usando el espectrómetro de centelleo líquido, llamadas muestras test, más acusado cuanto mayor es su concentración y la correspondiente aparición de efectos de extinción, con la consiguiente disminución en la eficiencia de detección [8]; este color es debido en su mayoría a la formación de complejos de hierro. Esto nos obliga a la utilización de un complejante que enmascare el color amarillo como puede ser el ácido cítrico o el ácido fosfórico, como también veremos más adelante en este documento.

En este contexto, el objetivo fundamental del presente trabajo es la optimización y validación de un único procedimiento de separación y medida de Fe-55 y Ni-63 de forma simultánea en muestras medioambientales, optimizando el esquema general de X. Hou en base a analizar las alternativas de la fase de pretratamiento de las muestras sólidas y optimizando, no solo los parámetros que controlan la separación radioquímica, sino también los correspondientes al recuento además de adaptar a todo el proceso la formulación para la obtención de resultados.

Una vez establecido el contexto y objetivos de esta Tesis, en los siguientes apartados se describe brevemente tanto la química de estos elementos como los equipos que se van a utilizar para realizar las correspondientes determinaciones.

## **2.3.- Química del hierro y del níquel**

La información proporcionada en este apartado procede, de forma general, del texto de química: "Química Analítica Cuantitativa" del Dr. Fernando Burriel [35]. La descripción de propiedades realizada en este apartado se circunscribe a aquellos aspectos más básicos y descriptivos y a su comportamiento frente a los reactivos usados en la separación radioquímica del níquel y del hierro que posteriormente se describe en este documento.

### **2.3.1.- Química del hierro**

En el sistema periódico el hierro se encuentra el grupo VIII de transición junto con el cobalto y níquel. Tiene una estructura cortical externa que corresponde a la expresión:  $3d^6, 4s^2$ . Generalmente funciona con los grados de oxidación (II) y (III) originando compuestos ferrosos y férricos respectivamente y, en condiciones excepcionales, como Fe(IV), muy poco estable y como Fe(VI) ferratos.

La abundancia y extensión de los compuestos de hierro en la naturaleza (es el segundo elemento en abundancia la corteza terrestre) justifica que la mayor parte de los productos naturales, aunque no sean minerales de hierro, se encuentran impurificados por compuestos de este metal. Debido a ello, y en el caso que nos ocupa, se requiere de una cuantificación de hierro en la muestra a analizar como paso previo para poder determinar el rendimiento de separación radioquímica.

#### **2.3.1.1.- Propiedades redox**

En la Figura 4 se puede observar la representación del diagrama del potencial redox ( $E_{SHE}$ ) vs pH del hierro. El bajo potencial del sistema Fe(II)/Fe ( $E^{\circ} = -0,41$  V) en todo el margen de pH indica que el hierro elemental es bastante reductor y, en consecuencia, fácilmente oxidable.

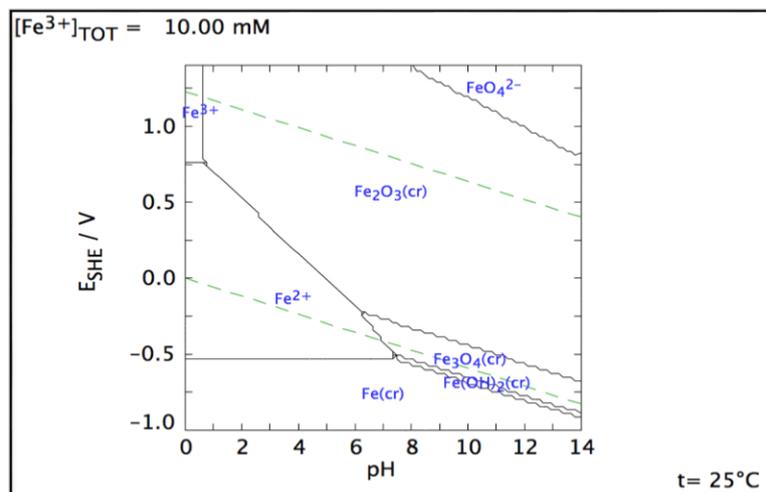
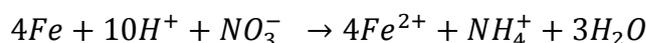
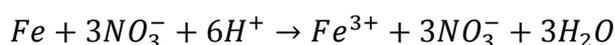


Figura.- 4 Diagrama E-pH del hierro (III)  $C=10^{-2}M$ .

El elemento se disuelve en ácidos no oxidantes diluidos con desprendimiento de hidrógeno. Con ácido nítrico diluido la disolución puede llevarse a efecto sin desprendimiento de gas y formación de los cationes ferroso y amonio:



Con ácido nítrico más concentrado se forma el catión férrico:



El ácido nítrico concentrado y frío pasiva al hierro hasta el punto de que ya no se disuelve en el ácido.

El potencial del sistema Fe(III)/Fe(II) es bastante elevado en medio ácido ( $E^0= 0,77$  V), pero disminuye rápidamente al aumentar el pH por estabilizarse el  $Fe^{3+}$  en forma de hidróxido. En el diagrama se expresa esta variación. Se observa que, en medio alcalino, el sistema se hace tan reductor que el Fe(II), estable en medio ácido, es oxidado rápidamente por el oxígeno disuelto o por el ambiental.

Los agentes complejantes del  $Fe^{3+}$ , como son los aniones fluoruro, pirofosfato, oxalato, etc. hacen el sistema más reductor, circunstancia que se aprovecha para ciertas aplicaciones analíticas. Igualmente, en presencia de sustancias que formen complejos muy

estables con el  $\text{Fe}^{2+}$ , como la dimetilgloxima, el sistema se hace más oxidante lo que también es objeto de aplicaciones analíticas definidas.

Las sales ferrosas son oxidadas a férricas, en medio ácido, por oxidantes enérgicos tales como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , etc. Algunos de estos oxidantes tienen aplicaciones cuantitativas en volumetrías redox de sales ferrosas. A su vez las sales férricas son reducidas a ferrosas, en medio ácido, por  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  y por aquellos metales muy electronegativos (Zn, Al, etc.). La reducción del Fe(III) en medio alcalino es prácticamente imposible.

### 2.3.1.2.- Fe(II)

Las sales de Fe(II), ferrosas, son de color verde cuando están cristalizadas o en disoluciones concentradas; si éstas son diluidas, pueden aparecer como incoloras. En forma anhidra son blancas o amarillas.

#### 2.3.1.2.1.- Comportamiento acido-base

El  $\text{Fe}^{2+}$  es un catión poco ácido que sería muy estable en solución acuosa si se impidiese su lenta oxidación a  $\text{Fe}^{3+}$ . Precipita el hidróxido  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  a valores de pH próximos a 8 y no presenta carácter anfótero marcado, si bien en medios muy alcalinos existen en bajas concentraciones las especies aniónicas  $\text{FeOH}_2^-$  y  $\text{FeO}_2^{2-}$ . También se conocen las especies  $\text{FeOH}^+$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Ver Figura 5.

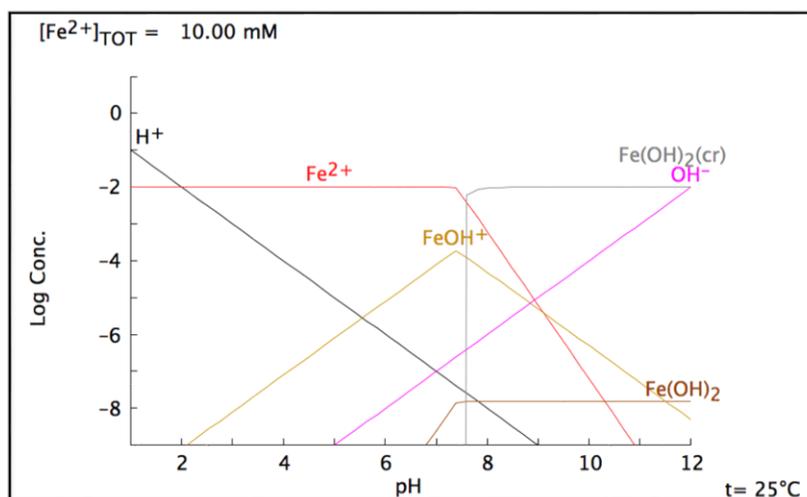


Figura.- 5 Diagrama log C- pH para Fe (II)  $10^{-2}\text{M}$ .

### 2.3.1.2.2.- Compuestos

Las sales solubles de Fe(II) más utilizadas son el sulfato, el sulfato ferroso-amónico (sal de Mohr),  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , el cloruro, el acetato y el bromuro. Son todas de color verde si están hidratadas y en general no muy estables debido a la oxidación atmosférica sobre todo si el medio no es muy ácido; en soluciones neutras o alcalinas las soluciones se enturbian rápidamente por formación de sales básicas de  $\text{Fe}^{3+}$  y de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Las soluciones más estables son las preparadas a partir de la sal de Mohr y de sulfato de Fe (II). También se pueden estabilizar las sales ferrosas manteniéndolas en soluciones de polialcoholes. Que además de formar complejo con el  $\text{Fe}^{2+}$ , inhiben cinéticamente la oxidación atmosférica.

Los compuestos más insolubles son:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , blanco o ligeramente verdoso;  $\text{FeCO}_3$ , blanco.  $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ; azul oscuro;  $\text{FeO}$ , negro y  $\text{FeS}$ , negro.

### 2.3.1.2.3.- Acción de los reactivos generales.

- Hidróxidos alcalinos fuertes.

En ausencia de oxígeno, incluso del atmosférico, originan un precipitado blanco de hidróxido:

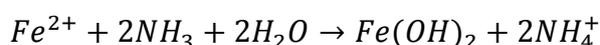


En presencia de oxígeno disuelto, o del ambiental, el hidróxido se va oxidando lentamente a férrico, esta oxidación, naturalmente es más rápida en presencia de peróxido de hidrógeno o de peróxidos alcalinos.

El precipitado no es soluble en exceso de reactivo. Se disuelve fácilmente en ácidos, incluso muy débiles. Se puede observar en la Figura 5 que el  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ya se disuelve a valores de pH ligeramente inferiores a 8.

-Amoniaco

Precipita hidróxido ferroso,



En abundantes sales amónicas no hay precipitación por efecto de ion común. El catión amonio disminuye la concentración de iones  $\text{OH}^-$  del medio y no se alcanza el producto de solubilidad del hidróxido ferroso.

Las disoluciones amoniacaes de ion ferroso son inestables y lentamente pardean, por oxidación del ferroso y precipitación del hidróxido férrico, más insoluble que el ferroso.

### **2.3.1.3.- Fe(III)**

Los compuestos de Fe (III) son más abundantes e importantes analíticamente que los del Fe(II). El  $\text{Fe}^{3+}$  es incoloro, si bien las soluciones de Fe(III), casi siempre presentan color amarillo debido a las especies básicas  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ , etc.

Por otra parte el color puede cambiar dada la facilidad con la que el catión forma complejos con numerosos aniones y con grupos orgánicos diversos. Así, el cloruro y el cianuro, intensifican el color amarillo del catión libre; sin embargo, el fluoruro, el fosfato y el pirofosfato, lo decoloran. Es por ello que se haya elegido la complejación con fosfato para aprovechar su efecto decolorante a fin de mejorar la eficiencia de detección ya que como se ha mencionado en el punto 2.2.- “Contexto para la determinación del Fe-55 y del Ni-63” de esta Tesis, el color amarillo provoca un efecto de extinción que hace disminuir la eficiencia de detección de las emisiones beta.

#### **2.3.1.3.1.- Comportamiento ácido-base**

El  $\text{Fe}^{3+}$  es un catión más ácido que el  $\text{Fe}^{2+}$  en consecuencia, necesita mayor acidez para su estabilización en medio acuoso, véase la Figura 6. Se conocen las especies básicas  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  y  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , cuya concentración puede ser importante en medios poco ácidos y pueden precipitar sales básicas de color pardo-rojizo.

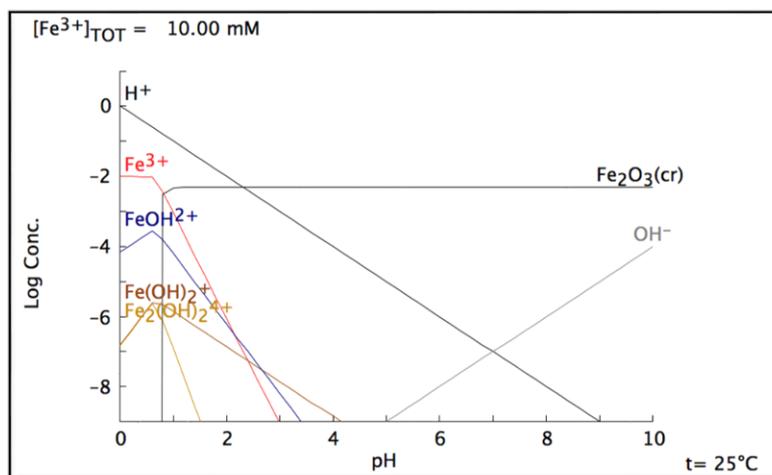


Figura.- 6 Diagrama log C- pH para Fe (III)  $10^{-2}M$ .

A valores de pH próximos a 2 precipita el hidróxido  $Fe(OH)_3$  (en realidad es un óxido hidratado)  $Fe_2O_3 + H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3$ , también de color pardo-rojizo, que es estable en medios alcalinos. En medios muy alcalinos, pueden existir bajas concentraciones de  $Fe(OH)_6^{3-}$  en equilibrio con el sólido  $Fe(OH)_3$ .

### 2.3.1.3.2.- Compuestos

Se conocen los óxidos  $Fe_2O_3$ , pardo rojizo y  $Fe_3O_4$ , negro. El último es un óxido ferroso férrico (magnetita). Las sales solubles más comunes en agua son: cloruro, sulfato, nitrato, acetato, bromuro, perclorato y alumbre de Fe(III) y amonio.

Todas son de color amarillo claro o amarillo parduzco, excepto el alumbre, que es violeta pálido.

Las disoluciones que contienen cloruro férrico se extraen fácilmente con éter, en HCl 6 M prácticamente todo el cloruro pasa a la fase orgánica. Es por ello que se haya añadido una fase de purificación de hierro aprovechando esta capacidad de extracción del éter.

Entre los compuestos más insolubles citados por orden de insolubilidad, se encuentran:  $Fe_2S_2$ ,  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ,  $Fe(OH)_3$  y  $FePO_4$ .

El  $Fe^{3+}$  tiene una gran tendencia a formar complejos bastante estables. Algunos, por su fuerte coloración (los que forma con el tiocianato, ácido sulfosalicílico, ferrón) se utilizan en reacciones de identificación del catión. Otros, como los que origina con el anión fluoruro,

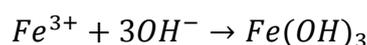
fosfato, pirofosfato, tartratos, citrato, glicerina y en general con compuestos orgánicos polihidroxilados, para enmascarar el  $Fe^{3+}$  evitando ciertas reacciones o precipitaciones.

También forma complejos muy estables, particularmente en medio alcalino, con el ácido etilendiaminotetraacético (AEDT) y similares, que han sido objeto de aplicaciones analíticas en volumetrías, y para aumentar la selectividad en separaciones por precipitación.

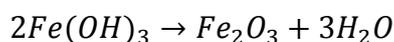
### 2.3.1.3.3.- Acción de los reactivos generales

-Hidróxidos alcalinos fuertes

Como puede deducirse del comportamiento ácido-base, los hidróxidos alcalinos fuertes originan precipitado, pardo rojizo, gelatinoso, de  $Fe(OH)_3$  con amplia capacidad coprecipitante:

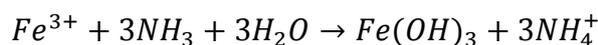


Los fluoruros alcalinos, los tartratos, citratos, malatos y en general, las sustancias orgánicas polihidroxiladas, inhiben la precipitación del hidróxido. En medios ácidos la inhibición de la precipitación por los polialcoholes es sólo aparente; se forman coloides invisibles a simple vista, pero no hay una verdadera disolución por formación de complejos; en medios alcalinos se forman complejos mixtos más estables que el hidróxido y la disolución es real. El AEDT no evita la precipitación del hidróxido. El hidróxido férrico no es soluble en exceso de reactivo (diferencia de los hidróxidos de aluminio y de cromo). Se disuelve fácilmente en los ácidos, excepto si se ha calcinado previamente, porque la calcinación le transforma en sexquióxido, difícilmente soluble:



- Amoníaco

Precipita como hidróxido:



Las sales amónicas no solo no impiden la precipitación, sino que son convenientes para evitar la posible peptización del  $Fe(OH)_3$  (diferencia de  $Fe^{2+}$ ).

El proceso se emplea en la separación cuantitativa del  $Fe^{3+}$ .

Los mismos agentes formadores de complejos con  $\text{Fe}^{3+}$ , citados en hidróxidos alcalinos fuertes, incluido el AEDT, impiden la precipitación.

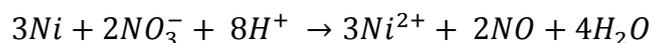
### 2.3.2.- Química del níquel

El níquel pertenece al grupo VIII, o de transición, de la tabla periódica. Su estructura cortical externa es  $3d^8, 4s^2$ , por lo tanto, su comportamiento químico es similar al Co ( $3d^7, 4s^2$ ) y al del Fe ( $3d^6, 4s^2$ ), que le acompañan en el grupo.

Posee un grado de oxidación (II) en los compuestos más importantes, los solubles originan el catión  $\text{Ni}^{2+}$  de color verde. También se conocen compuestos con otros grados de oxidación, desde cero (níquel tetracarbonilo,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) hasta (III) y (IV). Con estos últimos grados de oxidación no forma compuestos solubles en agua y sí hidróxidos y óxidos insolubles más o menos hidratados:  $\text{NiO}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{O}_4$ ,  $\text{NiO}_2$ , que oxidan al agua con desprendimiento de oxígeno. Se ha descrito un complejo soluble de Ni (IV), de color rojo, con la dimetilglioxima, de útiles aplicaciones analíticas.

#### 2.3.2.1.- Propiedades redox

El potencial normal aparente del sistema  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  es del orden de -0,25 V; es decir, es menos reductor que el cobalto y que el hierro; por eso se ataca peor por los ácidos no oxidantes. Se disuelve mal en ácido clorhídrico y en ácido sulfúrico y más fácilmente en el ácido nítrico diluido; el nítrico concentrado puede pasivarle.



El potencial normal aparente del sistema  $\text{Ni(III)}/\text{Ni(II)}$ , que a  $\text{pH}= 0$  tiene un valor aproximado de 1,80 V, por lo que es posible oxidar químicamente en medio acuoso ácido  $\text{Ni(II)}$  a  $\text{Ni(III)}$ , experimenta una notable disminución en medio alcalino (como ocurre con el hierro y cobalto); a  $\text{pH}= 14$  el potencial adquiere un valor próximo a 0,0 V como puede observarse en la Figura 7 realizada con el software “Medusa-Hydra” [36], por lo que, en dicho medio alcalino es más fácil la oxidación a  $\text{Ni(III)}$ .

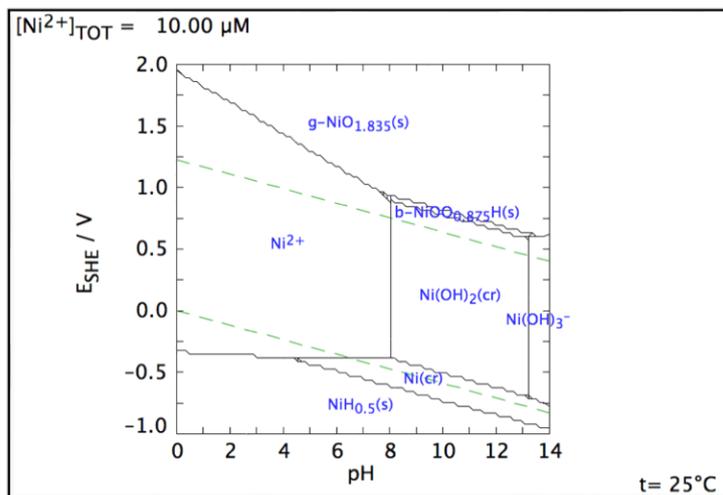


Figura.- 7 Diagrama E-pH para Ni (II)  $10^{-2}mM$ .

Los óxidos superiores del níquel,  $Ni_3O_4$ ,  $Ni_2O_3$  y  $NiO_2$ , que pueden originarse en estas oxidaciones, son fuertemente oxidantes y descomponen el agua con liberación de oxígeno.

### 2.3.2.2.- Ni(II)

Es el grado de oxidación que poseen los compuestos más habituales de níquel.

El catión  $Ni^{2+}$  es de color verde y tiene un comportamiento analítico que presenta ciertas analogías con el  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ .

#### 2.3.2.2.1.- Comportamiento ácido-base

El  $Ni^{2+}$  es un catión ligeramente ácido, bastante estable en medio acuoso. El hidroxilo, de color verde, precipita en torno a pH 7, ver Figura 8, en ocasiones con coprecipitación de sales básicas del catión  $NiOH^+$ ; este hidróxido no es soluble en exceso de álcalis, pero a elevadas concentraciones de ión  $OH^-$  queda en solución una pequeña concentración del anión  $HNiO_2^-$ . También existe la especie soluble  $Ni(OH)_2$ , si bien en pequeña concentración en todo el margen de pH.

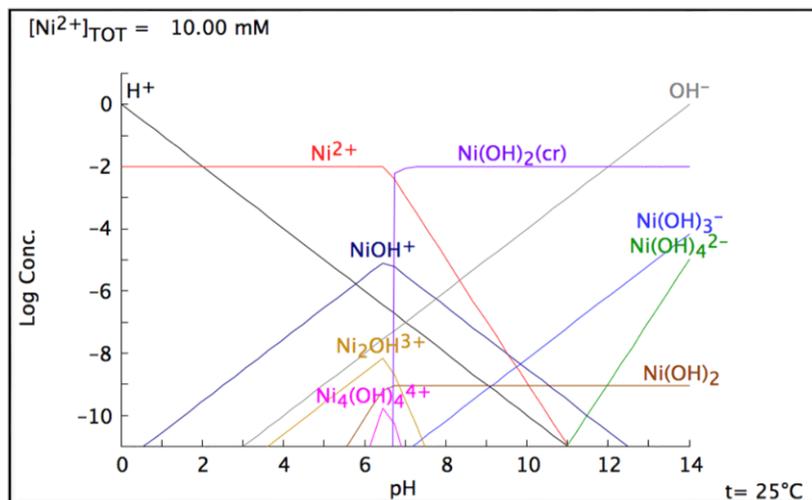


Figura.- 8 Diagrama log C-pH del Ni (II).  $C=10^{-2}M$ .

### 2.3.2.2.2.- Compuestos

Las sales de Ni(II) son de color verde cuando están hidratadas y de color amarillo si son anhidras. El óxido,  $NiO_2$ , tiene color verde oscuro.

La mayor parte de las sales de níquel (II) son solubles en agua. Los compuestos más insolubles son: sulfuro (negro); ferro y ferricianuro (verdes); carbonato (verde) y dimetilglioximato (rojo rosado), es por ello por lo que se ha considerado su uso como precipitante del níquel en la primera fase de precipitación de la separación radioquímica.

El  $Ni^{2+}$  forma complejos de índice de coordinación 4, estables, no reductores y muy difíciles de oxidar (a diferencia con los complejos de  $Co^{2+}$ ). Los más importantes analíticamente son: el complejo aminado (azul); el cianurado (amarillo) y los que forma con aniones orgánicos polihidroxilados (verdes).

### 2.3.2.2.3.- Reactivos especiales, dimetilglioxima

Este reactivo es uno de los primeros reactivos orgánicos conocidos. Produce con el  $Ni^{2+}$ , en medio neutro o ligeramente amoniacal un precipitado rojo rosado de un quelato de coordinación 1:2 (II). Es el reactivo fundamental en las separaciones de níquel. También es utilizado como precipitante para la determinación gravimétrica del níquel debido a su alto peso molecular que minimiza el error relativo. En medio ácido el precipitado es soluble.

La dimetilglioxima, es un ligando bidentado que origina un fuerte campo, ya que al efecto característico de los pares no ligantes del nitrógeno, se le une la acción de un doble enlace próximo y un grupo hidroxilo Figura 9. El complejo que forma con el  $\text{Ni}^{2+}$  se muestra en la Figura 10.

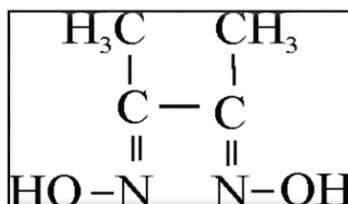


Figura.- 9 Dimetilglioxima.

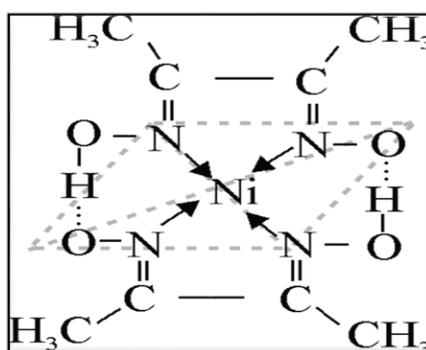


Figura.- 10 Quelato de coordinación 1:2 Ni-DMG.

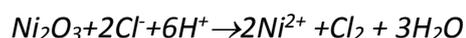
La reacción es sensible y bastante selectiva. Con cantidades grandes de  $\text{Ni}^{2+}$  no perturba ningún ion. El cobalto produce un complejo semejante, pero debido al mayor tamaño del ion  $\text{Co}^{2+}$  no se produce el puente de hidrógeno entre los oxígenos de las dos moléculas de dimetilglioxima; el puente de hidrógeno se forma con el disolvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) lo que condiciona que el  $\text{Co}^{2+}$  forme un quelato pardo rojizo soluble. Sin embargo, el compuesto de  $\text{Co}^{2+}$  es más estable que el de  $\text{Ni}^{2+}$ , por lo que consume el reactivo en primer lugar, pudiendo originar interferencia. El  $\text{Pd}^{2+}$ , que forma un dimetilglioximato amarillo, insoluble en medio ácido y soluble en medio amoniacal, no constituye interferencia. Perturban el  $\text{Fe}^{2+}$  que produce color rojo y el  $\text{Cu}^{2+}$  que forma un complejo soluble de color pardo que puede obstaculizar la percepción del precipitado rojo. Deben estar ausentes aquellos iones que precipitan hidróxidos en medio amoniacal; se puede evitar su precipitación adicionando tartratos o citratos. La presencia conjunta de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  produce interferencia por dar lugar a un precipitado pardo rojizo de fórmula empírica

CoFeC<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>. La interferencia de Fe<sup>2+</sup> se evita oxidando con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o persulfato antes de la adición de amoníaco (si no existe Co<sup>2+</sup>).

### 2.3.2.3.- Ni(III)

La especie de Ni<sup>3+</sup> no es estable por su alto poder oxidante; este grado de oxidación se presenta estable como hidróxidos, Ni(OH)<sub>3</sub> u óxidos Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Ni(II) y Ni(III)), todos de color negro o negro pardusco, se forman en la oxidación del Ni<sup>2+</sup> en medio alcalino por alguno de los oxidantes antes citados.

Los óxidos reaccionan lentamente con el agua, desprendiendo oxígeno y reduciéndose a Ni<sup>2+</sup>. Se disuelven en los ácidos originando Ni<sup>2+</sup>. Por ejemplo, con el HCl se desprende cloro.



Con otros ácidos se libera oxígeno:



### 2.3.2.4.- Ni(IV)

Se conoce NiO<sub>2</sub>, negro, inestable, muy oxidante, que reacciona rápidamente con el agua con desprendimiento de oxígeno y reducción a Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Ni<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Como, a su vez, estos óxidos son poco estables al final se tendrá, en medio acuoso, Ni<sup>2+</sup> y O<sub>2</sub>. Así pues, el Ni(IV) no se encontrará en medio acuoso, salvo en el complejo rojo que se obtiene oxidando en medio alcalino el dimetilgloximato de Ni(II), y del que se hace una buena aplicación analítica para la identificación del níquel en presencia de mucho cobalto o para la determinación espectrofotométrica del níquel en aceros de alto contenido en cobalto.

## 2.4.- Equipos de medida

### 2.4.1.- Detectores de centelleo

En su interacción con cualquier material, una emisión procedente de una partícula radiactiva produce excitaciones o ionizaciones de los átomos con lo que deja un número de

ellos en estados de energía excitados. En ocasiones, estos átomos excitados tienden a decaer emitiendo fotones dentro del espectro electromagnético visible y ultravioleta en forma de "centelleo". Determinados materiales producen este centelleo de forma inmediata, es decir, producen fluorescencia (con emisión luminosa en tiempos del orden de  $\sim 10^{-9}$  s) y no fosforescencia (con emisión luminosa en tiempos del orden de  $\sim 10^{-3}$  s) y mantienen una relación lineal entre la energía depositada por la radiación incidente en el material y la energía emitida en forma de centelleo. Estos serán los materiales llamados centelleadores, base de los detectores de centelleo.

Hay una amplia variedad de materiales centelleadores, incluyendo cristales orgánicos e inorgánicos, plásticos, vidrios, líquidos y gases. Los hay de casi todas las formas y tamaños. Por la gran variedad de centelleadores que existen es probablemente el tipo de detector de radiaciones ionizantes más usado ya que es muy versátil. Dentro del mundo de la detección, los diferentes tipos de materiales centelleadores se dividen en dos grupos: inorgánicos (cristales y vidrios) y orgánicos (sólidos, plásticos y líquidos).

Los orgánicos, comparados con los cristales inorgánicos, tienen menor densidad y menores números atómicos, por lo que la radiación gamma apenas interacciona con ellos. Además, los materiales centelleadores orgánicos son extremadamente rápidos en su respuesta, especialmente los materiales líquidos y los plásticos, por lo que se les puede someter a altas tasas de recuento. Entre los orgánicos, los materiales centelleadores líquidos son baratos y cuentan con la gran ventaja de que la fuente emisora de radiación, esto es, la muestra, se puede disolver en el mismo material centelleador, es decir, en el volumen sensible del detector, con lo cual resultan especialmente interesantes para la detección de fuentes de baja actividad y radiación poco penetrante, como la radiación beta y la alfa, al tratarse de una geometría puramente  $4\pi$  y sin mediar material entre la radiación emitida y el volumen sensible del detector.

En los materiales orgánicos la producción de luz es el resultado de transiciones moleculares, independientes del estado físico. Es decir, el proceso de fluorescencia surge de transiciones en la estructura energética de niveles de una molécula. En la mayoría de estos materiales la energía se absorbe desde los estados más bajos y los niveles electrónicos excitados son rápidamente desexcitados hasta el primer estado; a continuación y tras un

corto periodo de tiempo, hay una emisión principal de centelleo debido a transiciones entre un primer estado excitado y los estados fundamentales.

Los centelleadores líquidos están formados por una mezcla de un disolvente y uno o varios solutos, por ello se llaman cócteles de centelleo. El soluto debe ser un eficiente centelleador y soluble en el disolvente. Este, el disolvente, tiene que ser transparente al centelleo del soluto y no sólo disolver el soluto sino también a la solución conteniendo la muestra que en él se va a introducir. La radiación incidente procedente de la muestra deposita casi toda su energía en el disolvente, pero el centelleo es debido casi enteramente al soluto. En ocasiones, se añade otro soluto que actúa como un elevador de la longitud de onda de la luz emitida por el primer soluto, de forma que la radiación emitida está dentro del espectro visible y así se puede emplear un mejor sistema de transformación de la señal de luz en señal electrónica, que es la segunda parte del detector de centelleo.

Esto es, un material centelleador fluorescente no es el detector de centelleo. El material centelleador es el volumen sensible del detector. Pero, la cantidad de luz que se produce en un centelleador es muy pequeña. Cada partícula o fotón de radiación que interacciona en este volumen genera típicamente del orden de 1000 fotones de centelleo. Esta es una cantidad de luz muy pequeña que hay que amplificar para poder trabajar con ella. La amplificación o multiplicación de la luz del centelleador se consigue comúnmente mediante un "tubo fotomultiplicador" o "fototubo". Su función es aceptar esa pequeña cantidad de luz del centelleo, transformarla en un pulso eléctrico, amplificarlo varias veces y sacarlo como un fuerte pulso. En fototubos comerciales la amplificación suele ser del orden de  $10^6$ . Todo el conjunto tiene que introducirse dentro de un contenedor opaco para aislar al material centelleador de la luz ambiental. Un mínimo agujero en esta cápsula es suficiente para admitir la suficiente luz para sobrecargar el fototubo y que éste se quemara.

El tubo fotomultiplicador o fototubo contiene un cátodo negativo (fotocátodo), un multiplicador electrónico y un colector positivo o ánodo, como se ilustra en la Figura 11. Todos ellos están encerrados en un contenedor con un vacío perfecto, ya que cualquier material que llenase el tubo distorsionaría la amplificación. El fototubo tiene comúnmente una ventana de vidrio y si tiene que transmitir luz ultravioleta, proveniente del material

centelleador, sería entonces de cuarzo, de manera que se ajuste con la longitud de onda transmitida desde el material centelleador.

El cátodo es una capa de material semitransparente fotosensible depositado en la superficie interna de esa ventana. Los fotones que provienen del material centelleador pasan por la ventana, y producen electrones por interacción fotoeléctrica en la capa fotosensible (cátodo). Esta capa se elige para que se adecúe a la energía de los fotones de centelleo.

Estos fotoelectrones son acelerados y focalizados hacia el multiplicador electrónico que consiste en una serie de electrodos intermedios, llamados dínodos, a potenciales sucesivamente mayores, el campo eléctrico existente entre el cátodo y el primer dínodo, ver Figura 11, hace que los electrones se dirijan a él. Estos dínodos están revestidos con un material que emite cierto número de electrones secundarios por cada electrón incidente, convirtiendo la energía del campo eléctrico en electrones. Este proceso se repite en cada dínodo. (El número de dínodos suele ser de 6 a 15). La diferencia de potencial entre los dínodos sucesivos suele ser de entre 50 a 250 V, estando cada uno a un potencial mayor que el anterior (mediante un divisor de tensión) con lo que obtenemos una diferencia de potencial total de entre 800 a unos 2000 V, dependiendo del número de dínodos.

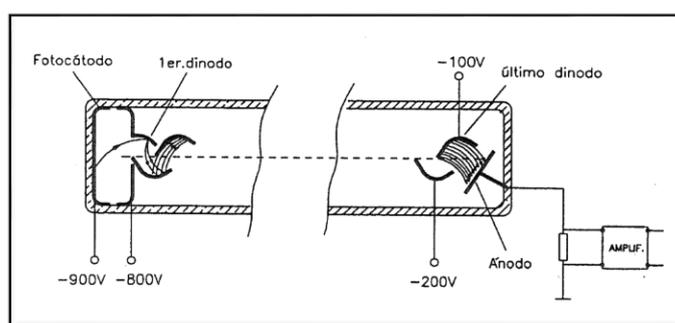


Figura.- 11 Fototubo con su estructura de dínodos [37].

El pulso electrónico es, por lo tanto, amplificado según viaja por el tubo en vacío. Es un amplificador lineal y se mantiene la relación de proporcionalidad entre la altura del pulso eléctrico final y la energía depositada inicialmente, por lo que es posible la espectrometría de energías.

Los equipos de medida de radiaciones que contienen detectores de centelleo permiten definir las llamadas “ventanas de recuento”, esto es, un rango de canales o, lo que es lo mismo, un rango de intervalos de alturas de los pulsos eléctricos en los que deben contarse las señales de interés, correspondientes (tras una calibración adecuada) a ventanas de energía en las que aparecen las radiaciones emitidas por los isótopos radiactivos que se desea determinar.

En el Laboratorio de Medidas de Baja Actividad (LMBA) del departamento de Ingeniería Energética de la Universidad del País Vasco – Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), donde se ha desarrollado esta Tesis, contamos con dos espectrómetros de centelleo líquido de ultra bajo fondo de la marca PerkinElmer, concretamente del modelo Quantulus 1220 (véase la Figura 12).

La espectrometría de centelleo líquido de ultra bajo fondo es uno de las técnicas de medida más eficientes para la determinación de algunos isótopos radiactivos emisores de radiaciones beta de baja/media energía como, por ejemplo, el C-14, Ni-63, Pu-241, Tc-99 o el H-3, además de aquellos emisores de electrones Auger o de rayos X de baja energía como el Fe-55.

Como ya se ha comentado, en este tipo de equipos de centelleo líquido la muestra a medir se encuentra disuelta en el propio material centelleador, que es el volumen sensible del detector, y esto hace que la eficiencia sea muy alta al ser la geometría de medida  $4\pi$ . Sin embargo, para poder usar este sistema de detección, es necesario transformar previamente la muestra en un líquido adecuado que se disuelva en el líquido o cóctel de centelleo que se emplee y que haga posible la máxima eficiencia de detección en dicho cóctel.



*Figura.- 12 Quantulus 1220.*

El espectrómetro de centelleo líquido Quantulus 1220 tiene una serie de ventajas sobre otros espectrómetros de centelleo líquido que se reflejan en una alta eficiencia de detección y en una reducción muy significativa de la señal de fondo, lo que permite obtener buenos resultados para bajos niveles de actividad, es decir, unos límites de detección muy bajos. Estas ventajas se derivan de una serie de características específicas de estos modelos, como son sus blindajes pasivo y activo para reducir la señal de fondo; la tecnología de medida basada en el uso de dos fotomultiplicadores en modo simultáneo y dos analizadores multicanales que permiten la disminución del ruido electrónico y de la luminiscencia de otros orígenes que no fueran los de las emisiones radiactivas de la muestra, como la fotoluminiscencia o quimioluminiscencia. Un resumen de estas características específicas se presenta a continuación:

A modo de blindaje activo este equipo cuenta con dos fotomultiplicadores, además de los usados para el recuento, que, junto con una cavidad rellena de líquido de centelleo, forman lo que se denomina detector de guarda contra la radiación cósmica y la radiación gamma medioambiental, externa a la muestra. Por otro lado, presenta un blindaje pasivo, de plomo de baja actividad que rodea todo el sistema de detección con espesores de 20 cm en su parte superior, 10 cm en los laterales y 15 cm en la parte inferior, además de una capa de cobre. Véase la Figura 13 como ilustración de este blindaje.

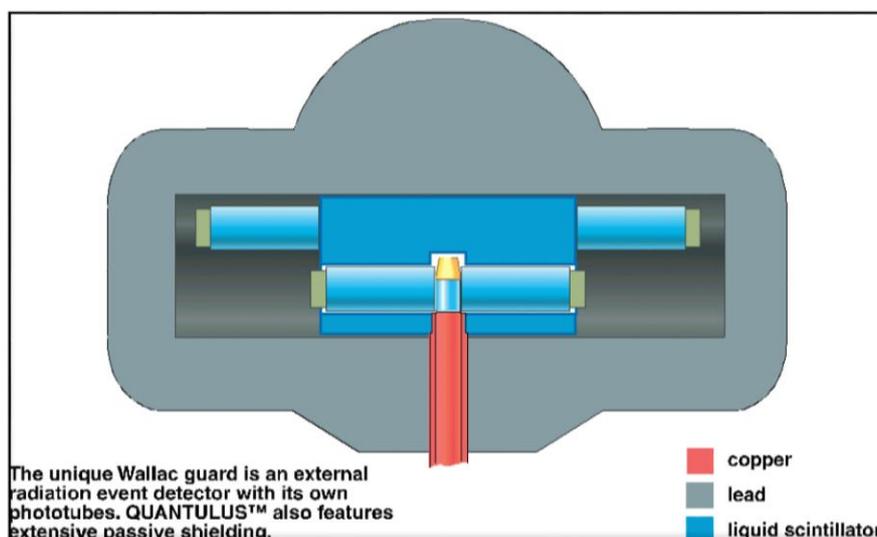


Figura.- 13 Blindaje del Quantulus 1220 [38].

Los equipos Quantulus 1220 cuentan con un sistema de refrigeración interno para mantener la temperatura interna constante y baja, en torno a los 20°C, minimizando el ruido electrónico motivado por la temperatura producida en los tubos fotomultiplicadores. De forma adicional y para disminuir la posible interferencia debida a este ruido y también a las posibles señales exteriores a la muestra, los dos tubos fotomultiplicadores, utilizados para el recuento, están conectados a un circuito de coincidencia, de forma que si ambos tubos fotomultiplicadores observan fotones de centelleo simultáneamente, se considera que la señal viene de la muestra y esos pulsos coincidentes son aceptados por el sistema electrónico posterior. En caso contrario, son rechazados.

El equipo Quantulus 1220 incorpora dos analizadores multicanales divididos en dos mitades, lo que permite registrar simultáneamente cuatro espectros con una resolución de

1024 canales cada uno. Por ejemplo, se puede hacer que uno de ellos sólo registre la luminiscencia producida en la muestra, otro las cuentas observadas en el detector de guarda y los otros, las señales procedentes de la muestra.

Un parámetro a tener muy en cuenta en espectrometría de centelleo líquido es el fenómeno del *quenching* o extinción, que tiende a reducir las alturas de los pulsos finales que se registran y a minimizar la eficiencia de detección. Los motivos que producen extinción en un líquido centelleador pueden ser varios, ya que la reducción en la señal luminosa puede ocurrir en las diferentes etapas del proceso de generación y transmisión de la luz. Entre las causas que lo producen están el color de la muestra que puede absorber fotones dentro de un intervalo de longitudes de onda dependiente de su color, disminuyendo el centelleo, y es la llamada extinción por color. Por otro lado, el estado químico de la muestra, pH, la concentración o presencia de moléculas extrañas, su interacción con el líquido centelleador, etc. influyen directamente en la intensidad luminosa producida, debido a que se puede producir cesión de la energía de excitación de la molécula centelleadora a otra molécula próxima, desexcitándose ésta y no emitiendo luz y recibe como nombre el de extinción química. Por último, la presencia de fenómenos tales como la adsorción o precipitación de la muestra producen una pérdida de energía de la partícula emitida por el radionucleido, y por tanto, se pierde, en definitiva, intensidad luminosa que alcance el fotomultiplicador, lo que se conoce como extinción física.

De todas estas maneras, el espectro resultante (cuentas registradas frente a la energía o el correspondiente canal) estará desplazado hacia la izquierda; es decir, hacia la región de bajas energías, debido a que la energía de la partícula que finalmente se transforma en luz es menor por efecto de este fenómeno de extinción. Y además se produce una disminución en la eficiencia de detección.

Para evitar problemas relacionados con este fenómeno de extinción, hace falta que el medio químico en el que se prepara el vial sea el mismo para los patrones empleados, las muestras finales y los blancos preparados. Con esto se minimiza el impacto del efecto, pero no se evita completamente, así es que para tomarlo en consideración, es necesario conocer la eficiencia de detección específica para cada muestra a medir. Para ello existen diferentes

métodos que se presentan y comparan en el apartado 3.5.1.5.- “Determinación de eficiencia de detección” de esta Tesis.

En los modelos Quantulus 1220, se pueden definir las ventanas de recuento de manera que se ajusten a la zona del espectro en la que se recojan las señales de los emisores radiactivos que se vayan a medir, evitando en lo posible aquellas zonas de muy bajas energía, en las que podrían aparecer señales de luminiscencia. Dichas ventanas han de tener en cuenta la posible extinción y se determinan al realizar la calibración del sistema. La definición de estas ventanas debe ser cuidadosa, para dejar fuera de ella a la mayor cantidad posible de los espectros procedentes de otros isótopos susceptibles de aparecer como contaminantes e interferentes después de la separación radioquímica del elemento al cual pertenece el radionúclido que se desea determinar. Aunque hay que considerar que, muy habitualmente, los espectros de energía de electrones de distintos isótopos se solapan, lo que, en todo caso, obliga a que la separación radioquímica sea muy cuidadosa.

#### **2.4.2.- Equipo de medida por absorción atómica**

Para llevar a cabo la determinación del rendimiento de la necesaria separación radioquímica del elemento al cual pertenece el radionucleido objeto de la determinación, se introduce en la muestra una cantidad conocida del isótopo estable del radionucleido a determinar, antes de realizar sobre ella la separación radioquímica, y se evalúa la cantidad residual de este analito en la muestra obtenida, que ya contiene el elemento aislado, después de la separación. La comparación de ambos valores nos dará una medida del rendimiento de la separación radioquímica. Para esta determinación analítica se precisa de métodos instrumentales que nos permitan su cuantificación fiable y con límites de detección adecuados. El método más habitual es el uso de un equipo basado en la absorción atómica. Como es sabido, las técnicas de espectroscopía atómica permiten el análisis elemental de la mayoría de los elementos de la tabla periódica.

El principio de funcionamiento de un equipo de absorción atómica se basa en la medida de la absorción de la radiación procedente de una fuente externa (lámpara de cátodo hueco) cuando pasa a través de la muestra atomizada. Esta absorbancia es proporcional a la concentración del analito de interés en la muestra. Los métodos de

absorción son muy específicos ya que las energías de transición electrónicas son únicas para cada elemento.

Un esquema simplificado de un equipo de absorción atómica (AA) se presenta en la Figura 14. Consiste en una fuente de alimentación de impulsos, una lámpara de cátodo hueco del elemento a determinar, un quemador (o mechero) y un espectrofotómetro sencillo de red de difracción, llamado monocromador.

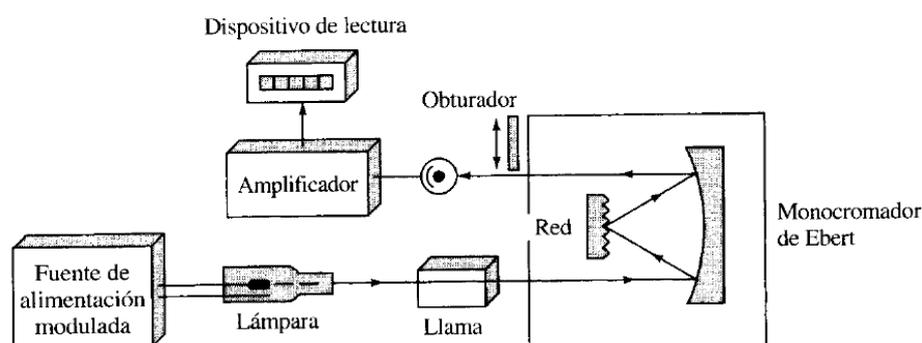


Figura.- 14 Esquema de Espectrofotómetro de absorción atómica [39].

La lámpara de cátodo hueco es uno de los componentes fundamentales de estos equipos, el que actúa como fuente de radiación, su esquema aparece en la Figura 15.

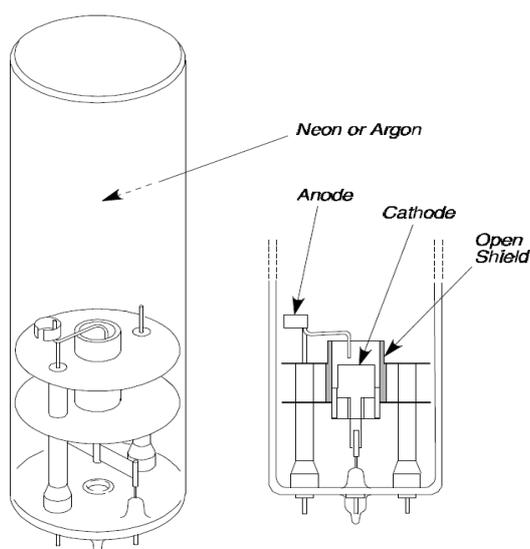


Figura.- 15 Lámparas de cátodo hueco.

Este tipo de lámpara consta de un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico hueco construido con el metal cuyo espectro se desea observar. Se encuentra sellado en un tubo de vidrio lleno con gas inerte, neón o argón, a una presión de 1 a 5 torr. El tubo tiene una ventana de cuarzo para optimizar la transmitancia de la radiación emitida. La ionización de gas inerte ocurre cuando una diferencia de potencial del orden de 300 V se aplica en los electrodos, lo cual genera una corriente de unos 5 a 15 mA.

La radiación emitida por esta lámpara, característica del elemento que la conforma, se dirige a la llama producida por el mechero, donde resulta parcialmente adsorbida por la muestra atomizada, con la consiguiente disminución de la intensidad del haz. Una medida de esta disminución, realizada con la ayuda del espectrofotómetro, nos proporcionara una cuantificación del analito existente en la llama y por lo tanto, en la muestra.

El otro componente fundamental de estos equipos es el quemador o mechero, que es el componente en el cual se lleva a cabo la atomización de la muestra, mediante el siguiente proceso: En primer lugar la muestra es aspirada por el equipo y nebulizada mediante un flujo de gas oxidante, mezclado con el gas combustible, a continuación este gas se combustiona con la ayuda de un quemador produciéndose la atomización de la muestra en la llama producida (ver Figura 16 [40]).

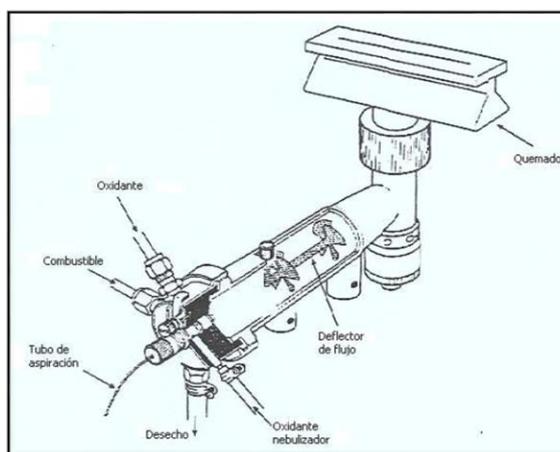


Figura.- 16 Mechero de flujo laminar [40].

En este trabajo se ha utilizado el equipo disponible en el LMBA. Éste se trata de un equipo de absorción atómica de la marca PerkinElmer, concretamente el modelo AAAnalyst 200, de doble haz, con corrector de fondo por medio de lámpara de deuterio, con un rango

de longitud de onda de 189-900 nm que cubre ampliamente el rango de las longitudes de onda de los elementos susceptibles de determinarse por AA y una distancia focal de 300 mm (ver Figura 17).



*Figura.- 17 Equipo de absorción atómica PerkinElmer AAnalyst 200 [40].*

Las medidas cuantitativas en absorción atómica están basadas en la ley de Lambert-Beer, la cual se basa en la proporcionalidad entre la concentración de una disolución del elemento a determinar y la luz absorbida al pasar a través de la llama. Esta ley se representa como  $C=k \cdot A$  donde C es la concentración del elemento en la disolución y A la absorbancia en la llama producida por dicha disolución y k, la constante de proporcionalidad.

Sin embargo, es bien conocido que para la mayoría de los elementos, en particular a alta concentración, la relación entre la concentración y la absorbancia se desvía de la linealidad de la ley de Lambert-Beer. Este efecto se puede observar en las dos siguientes figuras, Figuras 18 y 19, donde se observa la relación entre la concentración y la absorción para hierro, obtenido con nuestro equipo, para bajas y altas concentraciones, donde se pone de manifiesto la pérdida de linealidad en este segundo caso.

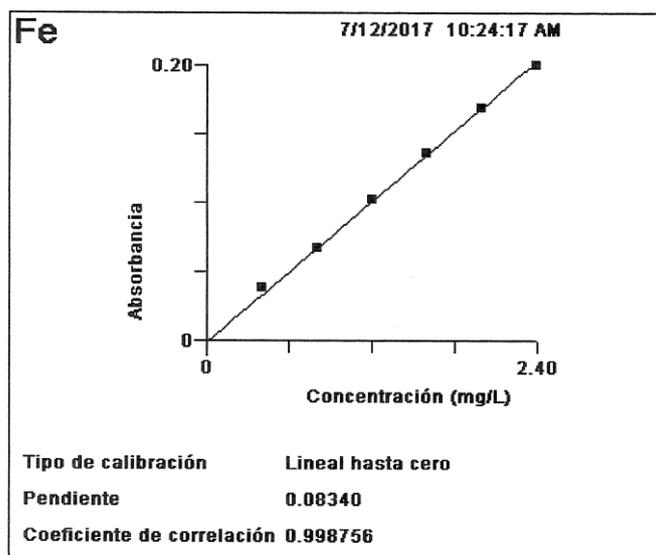


Figura.- 18 Relación entre la absorbancia y la concentración para hierro a bajas concentraciones.

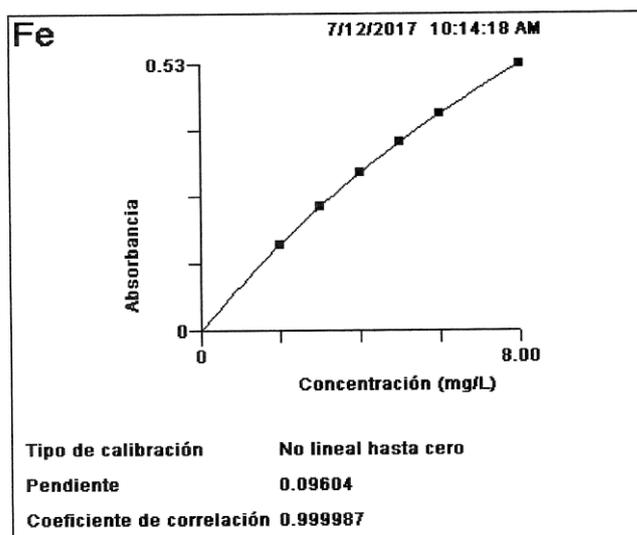


Figura.- 19 Relación entre la absorbancia y la concentración para hierro a altas concentraciones.

Para cubrir ambas posibilidades y, por lo tanto, un amplio rango de concentraciones, el equipo AAnalyst 200 de PerkinElmer utilizado en el presente trabajo permite seleccionar el ajuste lineal o no lineal a la hora de realizar las calibraciones. La ecuación utilizada para el método lineal es la ecuación 1:

$$C = K_0 \cdot (-k_1 \cdot A) \quad (1)$$

Esta ecuación, basada en la ley de Lambert-Beer, se resuelve con una técnica de mínimos cuadrados con la cual se determina  $K_1$ , usando dos o más patrones de concentración conocida.  $K_0$  es el coeficiente que se usa para reajustar la pendiente de la recta y forzarla a pasar por el valor cero de absorbancia para una concentración de cero. Inicialmente su valor se toma igual a 1.

La ecuación de ajuste a utilizar fuera del rango lineal sería la ecuación 2:

$$C = K_0 \cdot \frac{A + K_3 \cdot A^2}{K_2 \cdot A - 1} \quad (2)$$

Donde  $K_1$ , de la ecuación 1, y  $K_2$  y  $K_3$ , de la ecuación 2, son coeficientes determinados durante el proceso de calibración, siendo  $K_0$ , de nuevo, el coeficiente de reajuste de la pendiente de la recta. El uso de la ecuación no lineal para la calibración en absorción atómica ha sido descrita por Unvala y Banett [41] .

En este trabajo, se ha optado por realizar las pertinentes diluciones que permitan la realización de las medidas en un rango lineal, para evitar el incremento en la incertidumbre derivado de las incertidumbres con que se determinan los parámetros  $K_i$ .

## 2.5.- Obtención de resultados

El dato buscado es la concentración de actividad en una muestra, que con las salvedades que más adelante se detallan, se obtendrá de manera convencional y según las expresiones que aparecen en el apartado 4.7.2.- “Concentración de actividad” de este documento.

En cuanto al cálculo de incertidumbres, se va a utilizar el procedimiento general para el cálculo de incertidumbres, esto es, el que aparece en la norma ISO/IEC Guide 98-3 Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) [48]. Dicha norma conduce al cálculo de la incertidumbre combinada a través de las varianzas de las diferentes variables que intervienen en el cálculo de la concentración de actividad.

Y para el cálculo del límite de detección de la concentración de actividad se ha seguido la formulación de la ISO 11929 [10]. En este caso hay que señalar que aunque no hay acuerdo científico unánime y existen otros procedimientos de obtención de estos parámetros, como el estadounidense MARLAP del año 2004 [43], a nivel europeo se está abriendo paso cada vez con más fuerza la utilización preceptiva de la metodología desarrollada en esta norma ISO 11929 [10] para el cálculo de los límites crítico y de detección y, por lo tanto, ha sido la utilizada en esta Tesis.

## **2.6.- Validación**

Desde las primeras estructuradas recomendaciones de EURACHEM [44] para la validación de métodos analíticos, la comunidad científica ha ido incrementando de forma creciente su preocupación por impulsar, e incluso obligar a ello en el caso de laboratorios acreditados, el uso de métodos de determinación o análisis que se encuentren validados, previamente a su uso, como garantía de que los resultados proporcionados por un laboratorio responderán a unos criterios de calidad adecuados al fin para el que fueron previstos. Además, esos resultados serán comparables y compatibles con los resultados que proporcionaría cualquier otro laboratorio del mismo o distinto entorno y que utilizara los mismos o distintos métodos al analizar la misma muestra.

Esta preocupación se sustenta y también se manifiesta en que, por ejemplo, la norma ISO 17025 [45], en la que se basan los distintos organismos nacionales de acreditación, englobados bajo la marca ILAC, para acreditar a los laboratorios que realizan determinaciones analíticas, ya desde su primera versión [46] considera la adecuada validación de los métodos, o al menos su verificación cuando se trate de métodos previamente normalizados (y que por lo tanto, se considera que ya han experimentado una validación previa), como requisito fundamental para conceder la acreditación a un determinado laboratorio para poder realizar los pertinentes análisis utilizando estos métodos.

Además, y de forma creciente, más y más organismos y sectores de la salud e industriales han ido elaborando sus propias normas y recomendaciones, algunas a nivel específico de un sector (vinatero, farmacéutico, medioambiental, etc.), otras con rango general y algunas incluso con rango legislativo para algunos sectores. Hay que señalar que

todas ellas se encuentran basadas en los principios y parámetros establecidos por EURACHEM [44].

Todo esto ha hecho que se incremente el análisis y definición de los parámetros de los cuales depende la validación de un método, y cuáles de entre ellos son los fundamentales para realizar esta función. En este contexto se tiene que considerar el gran esfuerzo que se ha desarrollado para recalcar la importancia del cálculo de incertidumbres, considerando todos sus componentes y haciendo especial hincapié en los métodos de cálculo, con la intención de fortalecer su carácter de parámetro imprescindible para una correcta validación de los métodos. Ya la IUPAC, en 2002, señaló que "...con una dependencia creciente sobre la incertidumbre de medida como indicador de la adecuación al uso y de la fiabilidad de los resultados, los químicos analíticos orientarán la validación de las medidas hacia una mejor evaluación de la incertidumbre..." [47]. Esta preocupación ha llevado a la actualización y mejora de guías como el GUM [48] y, en el contexto específico de las determinaciones radiactivas, a la revisión de las normas en las que se base el cálculo de los límites de detección (ISO 11929) [10].

Lógicamente, esta preocupación es mayor en el campo de la química analítica, ya que los métodos en este campo, desarrollados y en versiones más o menos compactas y reducidas, son ampliamente utilizados en sectores no específicos de este campo. Esta sería la situación concreta de las determinaciones radioanalíticas que se desarrollan en el área de la protección radiológica tanto del medio ambiente como de las personas, área profesional donde se enmarca el tema de esta Tesis.

El sector de la protección radiológica ha sido siempre especialmente sensible a los temas relacionados con la calidad. Las primeras guías sobre sistemas de calidad y su implementación, de las que derivan otras como la serie 9000 [49] y la ISO 17025 [45], tienen su origen en los sistemas implementados en instalaciones nucleares; así es que los organismos involucrados en la definición y recomendaciones de ensayos radioanalíticos definidos para ser realizados bajo el paraguas de la protección radiológica han sido siempre extraordinariamente sensibles al tema de la validación de los métodos, no sólo para garantizar la calidad y comparabilidad de los resultados obtenidos, sino también conscientes de la enorme responsabilidad social que se deriva de sus actividades, tanto desde el punto

---

de vista de la salud pública, como de la consideración del gran impacto social y mediático que tienen o pueden tener los resultados por ellos proporcionados.

Conscientes de las diferencias funcionales que los laboratorios radioanalíticos tienen con respecto a los de química analítica convencional, estos organismos han ido desarrollando sus propias recomendaciones, basadas también en la de la EURACHEM [44]. Entre ella podemos citar entre mucha otras al MARLAP 2004 [43]; el EPA-FEM 2006 [50] o UKAS 2010 [51]. Aquí, en España, se ha elaborado un documento, en estos momentos bajo revisión, que es el utilizado por la Entidad Nacional de Acreditación, ENAC, en sus auditorías de acreditación.

Con este telón de fondo y el precedente de otros sectores profesionales, EURACHEM revisó su Guía en 2014 y publicó la nueva edición [52], traducida al español en el año 2016.

Esta Guía de laboratorio es la que se ha usado como referencia para la propuesta, elaborada en el marco de esta Tesis, de la sistemática a seguir para la definición de una estrategia general de validación que conduzca a la realización de un protocolo específico de validación para un determinado método radioanalítico, teniendo en cuenta el carácter específico de este tipo de determinaciones y que, a continuación, se aplicará a los métodos desarrollados en el marco de esta Tesis. Este procedimiento de validación está basado además en la experiencia adquirida en el laboratorio y en los diferentes documentos normativos y bibliográficos consultados.

---

## Capítulo 3.- DESARROLLO

### 3.1.- Generalidades

Tal y como se ha comentado en el apartado 2.2.- “Contexto para la determinación del Fe-55 y del Ni-63”, el objetivo general de esta Tesis es la optimización, implementación y validación de un procedimiento para la determinación conjunta de níquel-63 y hierro-55 en muestras ambientales cuando se pretenden alcanzar bajos límites de detección, llevando a cabo una separación radioquímica previa de ambos elementos para posteriormente medir por centelleo líquido.

Para ello se debe de actuar en las cinco fases ya descritas en dicho apartado, que contienen cualquiera de los procedimientos a utilizar. En esta Tesis, nos hemos centrado en los apartados de pretratamiento de la muestra, separación radioquímica y optimización de los parámetros de recuento; realizándose tan solo breves aportaciones a los apartados de determinación del rendimiento y cálculo de resultados.

En este capítulo se describen los distintos parámetros optimizados y las mejoras logradas, presentándose en el siguiente Capítulo 4 el procedimiento resultante y en el Capítulo 5 su validación.

### 3.2.- Fase A: Pre-tratamiento de la muestra

Como ya se ha descrito en el apartado 2.2.- “Contexto para la determinación del Fe-55 y del Ni-63” de este documento, el primer paso de un proceso de determinación es el pre-tratamiento. Considerando que de manera habitual la incorporación de Fe-55 y Ni-63 al medio ambiente es en forma de aerosol o en los efluentes líquidos, habitual, aunque no solamente, tras o durante el desmantelamiento de una instalación nuclear, los procedimientos habituales para su extracción de la matriz sólida se basan generalmente en métodos de lixiviación. Estos procesos han demostrado una buena capacidad de extracción de los transuránidos incorporados al medio ambiente y son los que X. Hou [8], en cuyo procedimiento ya se ha comentado que se basan los posteriormente desarrollados sobre la separación de hierro y níquel de forma secuencial, aplica en éste. Sin embargo, está

demostrado que en determinadas circunstancias estos métodos no aseguran la extracción de estos cationes de forma cuantitativa de ciertas muestras sólidas, por ejemplo cuando estos radionucleidos aparecen en forma particulada, siendo su procedencia de carácter intersticial, por ser productos de activación neutrónica, como puede ocurrir con los materiales estructurales de los reactores nucleares tal y como se ha comentado en el Capítulo 1 de esta Tesis. Dado que el propósito final del pre-tratamiento de la muestra es mantener en disolución la totalidad del hierro y el níquel presentes en ella, para asegurar la cuantificación real de su contenido, y que el origen del hierro y el níquel presentes puede ser de diversas procedencias, el pretratamiento de lixiviación podría no ser suficiente en algunos casos, precisándose de otro más agresivo y que condujera a la disolución total de la muestra.

Por lo que, en esta Tesis, se va a analizar la adecuación de los diferentes procedimientos de pre-tratamiento existentes, en función del tipo de muestra a tratar: sólidas (suelos, sedimentos, aerosoles, vegetales, alimentos,...) y líquidas (aguas, leche, ...), para asegurar la total extracción tanto del hierro como del níquel.

Si se trata de muestras sólidas, los métodos habituales de disolución total [35] de estas, son:

- A. Digestión ácida tradicional en vaso abierto o cerrado (reactor) por medio de una mezcla de ácidos, típicamente,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  y/o  $\text{HF}$ .
- B. Digestión con horno microondas utilizando una mezcla de ácidos.
- C. Disgregaciones, por ejemplo fusión alcalina.

Los dos primeros métodos (A y B) son básicamente equivalentes, disoluciones ácidas. Las ventajas que presenta el segundo frente al primero son su mayor rapidez, el gasto reducido de reactivos, la minimización de pérdidas, el poder tener controladas tanto la temperatura como la presión de manera precisa, el bajo riesgo de contaminación, etc... Los inconvenientes son las limitaciones para tratar de forma individual los grandes volúmenes de muestra y, fundamentalmente, la necesidad de disponer de un equipamiento caro y sensible frente a la digestión ácida con vaso abierto o cerrado que precisa de pocos o reducidos recursos tecnológicos.

Para tratar muestras sencillas, como pueden ser los vegetales, la calcinación seguida de una disolución ácida convencional es una buena opción que permite disolver grandes cantidades de muestra. Ahora bien, para sólidos más complejos, como pueden ser los suelos y sedimentos se suele optar en primera instancia por el horno microondas para asegurar, en lo posible, la solubilización del hierro y del níquel contenidos en la muestra.

Ahora bien, conviene chequear la capacidad del método de digestión ácida con microondas frente al método de digestión por fusión alcalina para poner en solución todo el Ni y Fe contenidos en la muestra, independientemente de su origen; para ello se ha participado en diversas intercomparaciones sobre muestras de suelos, y se han realizado diferentes ensayos sobre muestras de referencia, también de suelos y usando uno u otro método. Los suelos fueron preparados siguiendo las recomendaciones contenidas en la norma ISO 18589 [42] y los resultados obtenidos que se muestran en la Tabla 2 indican que, en ocasiones, se reportan valores inferiores a los valores de referencia en Fe-55 cuando se emplea la técnica de digestión ácida.

Como puede observarse en dicha Tabla 2, los valores de referencia son muy superiores a los informados por el laboratorio cuando se utiliza una digestión con horno microondas, observándose diferencias relativas de hasta un -31%. Estas diferencias observadas no mantienen ninguna relación con la concentración de actividad de la muestra y corresponden a muestras de suelos de diferentes orígenes y con diferentes contenidos en elementos estables. Un análisis en profundidad lleva a establecer que este déficit de disolución es debido a la posible presencia de ciertos minerales de hierro en muestras medioambientales tales como piritas, marcasitas y magnetitas difícilmente solubilizables con digestiones ácidas convencionales [53].

Sin embargo, en las muestras en las cuales se ha usado la técnica de disolución por fusión alcalina se han obtenido resultados más cercanos a los valores de referencia. En esta Tabla 2 se pueden observar las pequeñas diferencias relativas que se encuentran en las concentraciones de actividad entre el valor medido y el valor de referencia cuando el pretratamiento se lleva a cabo mediante la disolución por fusión alcalina. Ahora las diferencias relativas están entre un mínimo de un 0,3% hasta un -8,3%, diferencias menores

que los valores máximos de dispersión admitidos habitualmente en los ejercicios de intercomparación.

Muestra	Método de disolución	Valor del laboratorio (Bq/kg)	Valor de referencia (Bq/kg)	Diferencia relativa (%)
PRTR01FE	Digestión con horno microondas	351,0	508,0	-30,9
PRTR02FE	Digestión con horno microondas	475,8	680,0	-30,0
PRTR03FE	Digestión con horno microondas	463,3	555,0	-16,5
PRTR04FE	Digestión con horno microondas	338,7	428,0	-20,9
PRTR05FE	Digestión con horno microondas	81,1	102,7	-21,0
PRTR06FE	Fusión alcalina	623,7	680,0	-8,3
PRTR07FE	Fusión alcalina	519,6	512,0	1,5
PRTR08FE	Fusión alcalina	93,1	93,4	-0,3
PRTR09FE	Fusión alcalina	3,9	4,2	-7,1
PRTR10FE	Fusión alcalina	42,6	42,8	-0,5

*Tabla.- 2 Comparativa del tratamiento de digestión por microondas y fusión alcalina en la separación de Fe-55.*

En conclusión, la mejora en los resultados obtenida tras la implementación de la fusión alcalina como método de la disolución es la prueba concluyente de que la disolución total por microondas puede ser insuficiente para la extracción total de este radionúclido

cuando la matriz tratada es suelo, en función del tipo de suelo y del origen de los radionucleidos presentes en él, características de los suelos que son habitualmente desconocidas para las muestras que se reciben en el laboratorio.

Por lo tanto, consideramos la fusión alcalina el método más adecuado para llevar a disolución las muestras de suelo y otras posibles matrices complejas de origen incierto.

En el caso de muestras de leche, debido a la complejidad de su composición y a la presencia de abundante materia orgánica, estas requerirán de una calcinación previa para la eliminación de la materia orgánica que es destruida completamente, evitando así el uso de las grandes cantidades de reactivo que requeriría una digestión húmeda. Después de calcinar la muestra, ésta se disolverá con ácido nítrico y ya se tendrá la muestra pre-tratada.

Las muestras de aerosoles, vegetales, sedimentos y alimentos llevan un pretratamiento también basado en la calcinación y posterior disolución en ácido nítrico. La posible aparición de residuo insoluble, mayoritariamente debido a la presencia de silicatos, se tratará con mezcla de ácidos en horno microondas. Dada la improbable presencia de componentes químicos complejos en estas muestras y la laboriosidad requerida por el método de fusión alcalina, no parece necesario aplicar este método a este tipo de muestras y, en los ensayos realizados hasta el momento, no ha habido ninguna situación, como podría ser la aparición de fallos al participar en ejercicios de intercomparación, que nos lleven a replantearnos esta premisa.

En el caso de las muestras acuosas, éstas no requieren un pre-tratamiento específico ya que el hierro y el níquel se mantienen en disolución y tras la adición de portadores estables se puede llevar a cabo la preceptiva separación radioquímica.

En el apartado 4.3.- "Pre-tratamiento", se describirá con detalle el procedimiento para llevar a cabo los distintos pretratamientos de las muestras, en función de sus características.

### **3.3.- Fase B: Separación radioquímica**

Tal y como se ha comentado anteriormente, los procedimientos de determinación conjunta y secuencial del Fe-55 y del Ni-63 existentes están basados en el uso de la

metodología general para el análisis de estos radionucleidos desarrollada por X. Hou (2005) [8].

Este procedimiento, desarrollado en más detalle, conlleva los siguientes pasos:

1º.- Se adicionan portadores de hierro y níquel a la muestra; si la muestra es líquida, directamente, y si es sólida, tras su lixiviación. Esta disolución es ajustada a pH 9 para llevar a cabo la precipitación como hidróxidos del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y el  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  junto con otras especies insolubles a este pH,  $\text{M}(\text{OH})_x$ . Para justificar la elección de este valor de pH, y con la ayuda del software “Medusa-Hydra” [36] que permite la representación gráfica de equilibrios químicos, podemos simular el comportamiento de distintas especies químicas en función de la variación del pH de la disolución. Como puede verse en las Figuras 20 y 21, a este pH se encuentran ambos metales cuantitativamente precipitados.

2º.- El precipitado una vez centrifugado y disuelto en HCl 9 M se pasa por una columna de intercambio aniónico AG 1X4. En medio HCl 9 M el hierro forma un complejo aniónico,  $\text{FeCl}_4^-$ , el cual es retenido en la resina. En cambio, el níquel en este medio no forma complejo aniónico por lo que pasaría por la columna sin ser retenido al igual que el resto de compuestos neutros o catiónicos. El níquel se recoge para posterior purificación.

3º.- El hierro es eluido con HCl 0,5 M, después de haber sido lavado con HCl 4 M, para su posterior determinación por centelleo líquido. De esta fracción eluida se tomará una alícuota para la medida del hierro estable para calcular el rendimiento de la separación y el resto se utilizará para la determinación de Fe-55 por la técnica de centelleo líquido.

4º.- El efluente que contiene el níquel se evapora, se disuelve en HCl 1 M y se añade citrato amónico. Tras ajustar el pH a un valor de 9 se pasa por la columna cromatográfica Eichrom-Ni® donde el níquel queda retenido. Tras un lavado de la columna en el medio de paso, el níquel es eluido en medio  $\text{HNO}_3$  3 M. Igual que en el caso del hierro, se requerirá de una alícuota para la determinación del rendimiento de la separación y el resto se utilizará para la determinación de Ni-63 por la técnica de centelleo líquido.

Sin embargo, con la experiencia adquirida con su utilización, consideramos que en la aplicación directa de este procedimiento hay puntos no perfectamente definidos y elecciones que deben tomarse, algunas de ellas dependientes de la matriz de que se trate.

A continuación, se describirá el trabajo realizado en esta Tesis para la toma de decisiones en los puntos considerados optimizables en el procedimiento general de X. Hou [8] previamente descrito.

### **3.3.1.- Ítems a optimizar**

El método de X. Hou [8] permite la separación secuencial de los dos elementos de interés en muy distintas matrices. Esto supone que con un único procedimiento se puede realizar de forma simultánea la determinación de ambos radionucleidos, con la ventaja de no tener que realizar los análisis en dos alícuotas diferentes con los consiguientes problemas de representatividad.

La metodología de X. Hou y más aún si se sigue, como es nuestro caso, un procedimiento de pretratamiento de las muestras consistente en la disolución total de éstas (lo que conlleva una gran incorporación de componentes, y por lo tanto de posibles interferentes, a la disolución) obliga a asegurarse de que el método de separación es muy efectivo, permitiendo la separación radioquímica del analito aislándolo muy eficazmente de las posibles interferencias químicas y/o radiactivas inherentes a las distintas matrices.

Para ello, se van a optimizar los siguientes puntos en los diferentes pasos de esta Fase B de separación radioquímica, que son los más influyentes para una satisfactoria separación radioquímica de los elementos considerados:

- pH de precipitación ( en el paso 1),
- mejora de la precipitación conjunta de hierro y níquel (en el paso 1),
- mejora de la purificación del hierro (en el paso 3),
- mejora de la purificación del níquel (en el paso 4).
- mejora en la estabilidad de las muestras test de hierro.

#### **a) Optimización del pH de precipitación.**

El primer paso tras tener la muestra disuelta consiste en la adición de portadores de hierro y de níquel. Sin embargo, en muestras medioambientales la presencia de hierro hace

que, en algunos casos, no sea necesaria la adición de portador de hierro. En el procedimiento aquí presentado, una determinación previa de su contenido en hierro nos permite tomar la decisión de añadir portador, complementar éste o no añadirlo. Seguidamente, se procede a la precipitación del hierro y el níquel en forma de hidróxidos mediante el aumento del pH de la disolución.

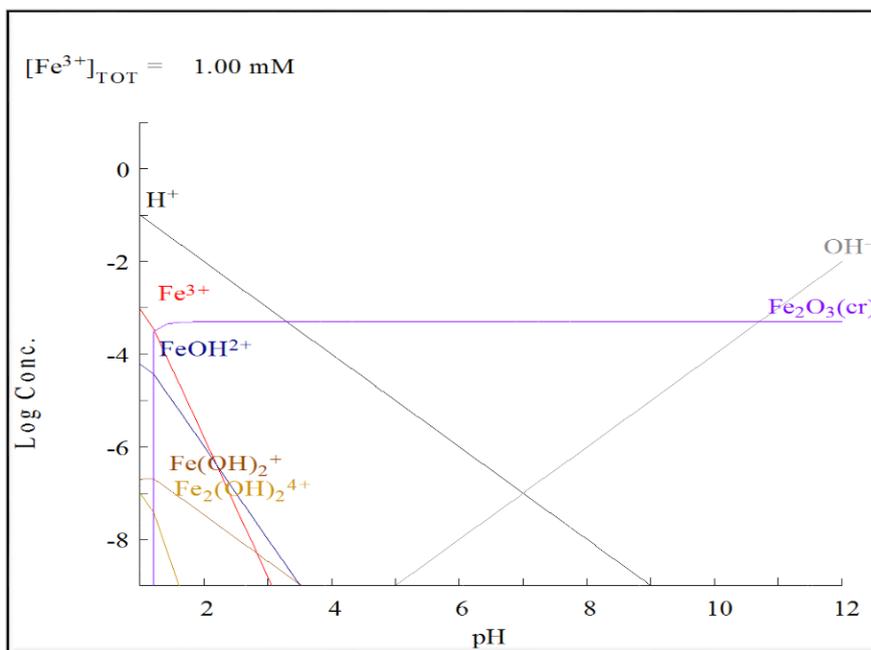


Figura.- 20 Comportamiento del  $\text{Fe}^{3+}$  en función del pH.

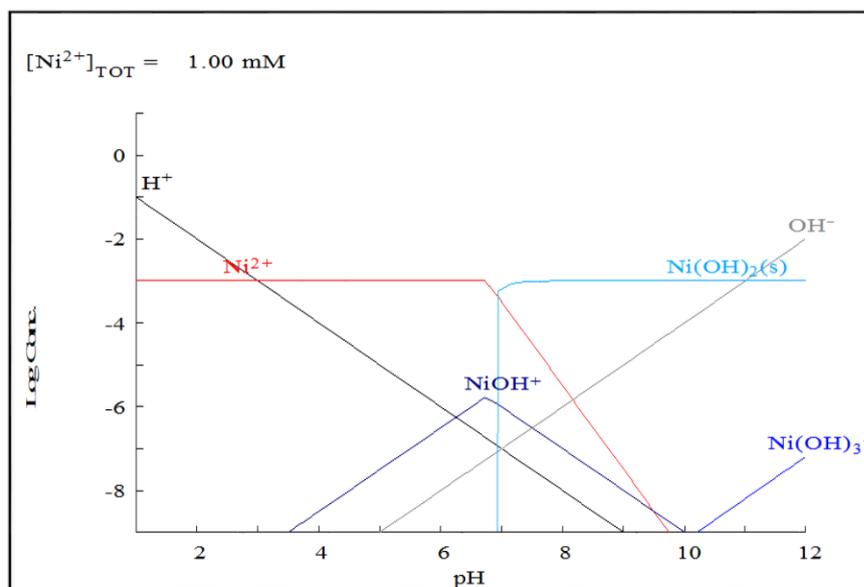


Figura.- 21 Comportamiento del  $\text{Ni}^{2+}$  en función del pH.

En las Figuras 20 y 21, realizadas con la ayuda del software “Medusa-Hydra” [36], que permite la representación gráfica de equilibrios químicos, y ya citado, podemos observar el comportamiento del hierro y del níquel en función de la variación del pH. Como puede verse en estas figuras, aunque la precipitación del hierro podría realizarse a pH relativamente bajos (del orden de 2), como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , para lograr la precipitación cuantitativa del níquel en forma de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  se requiere un pH superior a 7. Es por ello que el pH utilizado en dicha precipitación sea del orden de 9 en el procedimiento de X. Hou [8]. Ahora bien, el resto de especies presentes en la muestra que se encontraran en estado sólido en forma de hidróxido  $\text{M}_x(\text{OH})_y$  a estos valores de pH, podrían precipitar junto con el hierro y el níquel. Como ejemplo, podemos citar el magnesio, alcalinotérreo ampliamente distribuido en la naturaleza, que, tal y como puede observarse en la Figura 22 a pH 9 nos los encontramos como precipitado de su hidróxido en forma de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Este exceso de precipitados provoca una interferencia en la separación que conduce a una bajada en el rendimiento de ésta y por lo tanto, a un aumento del límite de detección del método. También hay que tener en consideración que la presencia en la muestra de algunos elementos, entre ellos el fósforo, interfiere en la separación del níquel cuando se pasa la muestra por las columnas de cromatográfica Eichrom-Ni®, como se explica más adelante en este mismo apartado.

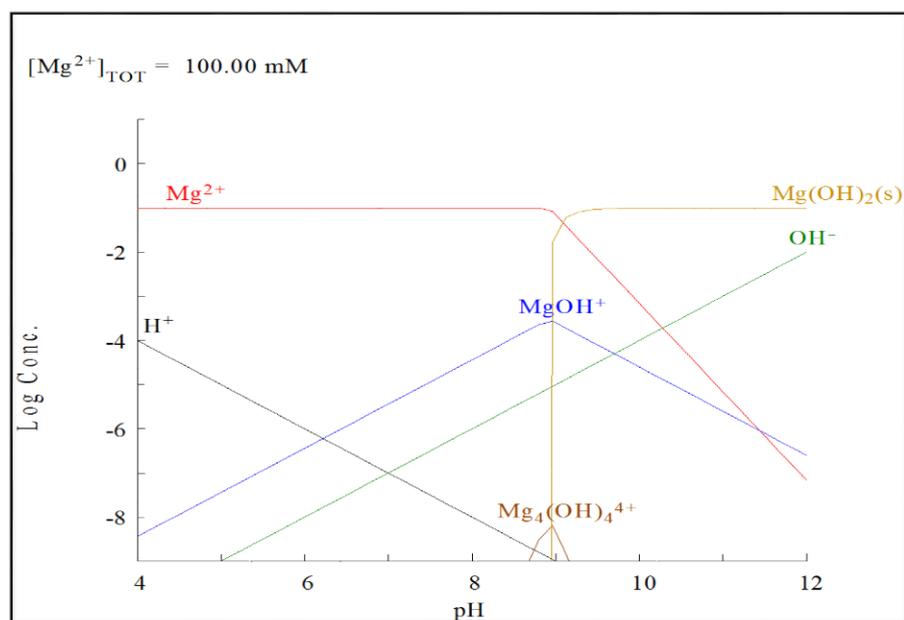


Figura.- 22 Comportamiento del  $\text{Mg}^{2+}$  en función del pH.

Una problemática similar a la del magnesio la presenta por ejemplo el calcio y otros compuestos; es por todo ello que nos planteamos como objetivo minimizar la precipitación de los posibles hidróxidos  $M(OH)_x$  sin disminuir el precipitado de hierro y níquel. Para ello se propone trabajar a pH más bajos que los señalados en el procedimiento de referencia. Sin embargo, hay que asumir que esta disminución del pH provocaría una pérdida del precipitado de níquel, ya que como se observa en la figura 21, a pH inferior a 7,5 el níquel se encontraría en disolución como  $Ni^{2+}$ . Para evitar esta pérdida del precipitado del  $Ni(OH)_2$ , se ha optado por la adición de un precipitante, tal como se describe en el siguiente punto.

#### **b) Mejora de la precipitación conjunta de hierro y níquel**

Para poder garantizar la máxima precipitación del níquel a pH inferiores a 9 se optó por la adición de un complejante de níquel ampliamente utilizado en química analítica, la dimetilglioxima (DMG), que permitirá la precipitación del níquel a pH inferiores a 8. El mecanismo de formación del precipitado tiene lugar al reemplazar el  $Ni^{2+}$  por uno de los hidrógenos del grupo oxima del reactivo, ver Figura 9, mientras que, por otra parte, el par de electrones libres del nitrógeno, del otro grupo oxima, es cedido al  $Ni^{2+}$ . De esta forma se forma un complejo quelato, ver Figura 10.

A continuación, con ayuda del software “Medusa-Hydra” [36] se va a valorar como varía la formación del precipitado de níquel con el pH, junto con la formación de precipitados de hierro y de las especies magnesio y calcio, siendo el calcio otro de los componentes que habitualmente aparecen en los suelos y susceptible de provocar interferencias, después de haber añadido DMG a la solución. Los resultados aparecen reflejados en la Figura 23.

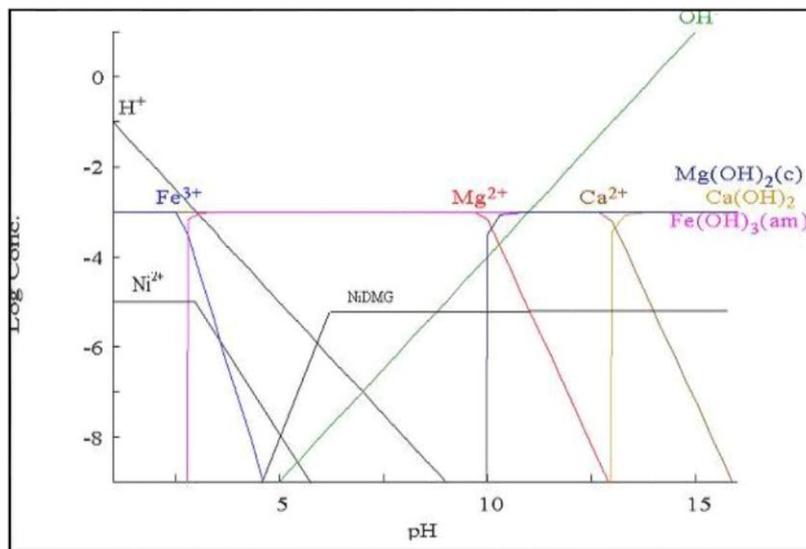


Figura.- 23 Comportamiento del  $Fe^{3+}$  y  $Ni^{2+}$  en presencia de DMG en función del pH.

Como puede observarse en esta Figura 23, consideramos que un pH 6 sería adecuado tanto para la precipitación cuantitativa del níquel como para la del hierro, evitando parte de la precipitación de especies no deseadas, que se produciría a pH 9 y que podrían interferir en la separación radioquímica. Para demostrar el efecto del cambio del pH de la precipitación se ha llevado a cabo la determinación de Ni-63 en cuatro matrices diferentes: trucha, juncos, suelo y leche al pH de 9 propuesto por X. Hou, y al pH de 6 junto a la adición de DMG propuesto en este trabajo. Los resultados aparecen reflejados en la Tabla 3.

Muestra	Matriz	pH	Rendimiento (%)
PRPH01NI	trucha	6	88,1
PRPH02NI	trucha	9	67,8
PRPH03NI	junco	6	82,7
PRPH04NI	junco	9	3,0
PRPH05NI	suelo	6	61,6
PRPH06NI	suelo	9	51,6
PRPH07NI	leche	6	69,1
PRPH08NI	leche	9	55,4

*Tabla.- 3 Rendimientos de separación de níquel a pH 6 vs pH 9.*

La utilización de DMG a pH 6 permite, como puede observarse en la Tabla 3, conseguir rendimientos superiores a los obtenidos a pH 9, independientemente del tipo de muestra, siendo la diferencia mínima encontrada del 19%. Debido a que se ha podido retirar del precipitado las especies sólidas ( $M(OH)_x$ ) no deseadas se ha obtenido una mejora en la eficiencia de las resinas y, por lo tanto, del rendimiento del proceso. Objetivo declarado que justifica los cambios introducidos.

En conclusión, estos resultados señalan la bondad de los cambios introducidos [70].

Por otra parte, y para mejorar la decantación de los precipitados, que son de naturaleza coloidal, se optó por mantener agitación en caliente para mejorar la formación y posterior decantación del precipitado, este efecto es puramente visual pero puede observarse una buena precipitación de ambos cationes en las fotos de las Figuras 24 y 25.



Figura.- 24 Fe+Ni+DMG pH6.



Figura.- 25 Precipitado decantado.

### c) Mejora de la purificación del hierro

La utilización de resinas de intercambio iónico es un método ampliamente utilizado en las separaciones analíticas. Las resinas de intercambio aniónico, como la resina AG<sup>®</sup>1-X8 utilizada para la realización de este trabajo, permiten la separación del Fe<sup>3+</sup> en medio HCl 9 M por formación del complejo aniónico Fe(Cl)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Este complejo queda retenido en la columna en dicho medio, pero hay que considerar que igualmente puede ser retenido cualquier otro complejo aniónico formado por la alta concentración de anión cloruro. El

níquel, al no formar en este medio complejos aniónicos, no se retendrá en la resina por lo que pasará por la columna y se recogerá para su posterior purificación.

Como ya se ha comentado en el apartado 2.3.1.3.- “Fe (III)”, el precipitado de hierro como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es, como puede observarse en la Figura 6, la especie predominante del  $\text{Fe}^{3+}$ . Este hidróxido presenta unas amplias propiedades coprecipitantes; es decir, este precipitado puede atrapar numerosos analitos y actuar como portador de los iones metálicos en baja concentración. Por lo tanto, debido a este proceso, posibles elementos presentes en la fracción eluida del hierro podrían acabar formando parte de la muestra test y, de esta manera provocar una reducción de la eficiencia de detección y, dependiendo del elemento coprecipitado, alterar el espectro energético esperable.

Por lo tanto, en este trabajo, se optó por una purificación adicional de dicho precipitado de hierro,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

De entre los diferentes reactivos que se pueden utilizar para realizar esta purificación adicional, se optó por considerar el éter isopropílico, realizando por lo tanto una extracción líquido-líquido con este compuesto orgánico. El uso de los reactivos orgánicos, como el éter, se basa no solo en que permite determinadas separaciones por precipitación sino también en su capacidad para convertir los iones metálicos en formas que fácilmente pueden ser extraídos de disoluciones acuosas con disolventes orgánicos teóricamente inmiscibles en ellas. De esta manera, el Fe(III) se extrae (extracción líquido-líquido) de una disolución acuosa en ácido clorhídrico con éter isopropílico en la forma  $(\text{H}^+\text{FeCl}_4^-)_n$ , donde n varía de 2 a 4 dependiendo de la concentración de hierro.

La principal ventaja de la extracción líquido-líquido frente a la precipitación es que se evita la posible coprecipitación de otros elementos presentes en la muestra que podrían interferir en la separación radioquímica.

La extracción líquido-líquido no es rigurosamente cuantitativa puesto que una fracción puede permanecer sin extraer. En este trabajo se ha observado que después de realizar la primera extracción, el color amarillento de la muestra todavía denotaba la presencia de hierro en fase acuosa, es por lo que se ha optado por realizar dos extracciones sucesivas, lo que retira completamente el color amarillo debido a que el hierro pasa a la fase

orgánica, lo que permite considerar que el proceso total de extracción resulta adecuadamente cuantitativo.

Para corroborar la certeza de esta afirmación, se procede a estudiar su impacto sobre los rendimientos de separación; si estos resultan ser los habituales se podrá concluir que la aplicación de esta extracción líquido-líquido ha sido, en efecto, cuantitativa. Para realizar este análisis se ha aplicado el proceso de determinación de hierro, con este paso adicional, sobre muestras procedentes de diferentes matrices. Los resultados obtenidos para los rendimientos químicos en estas determinaciones de hierro aparecen reflejados en la Tabla 4 para diferentes muestras medioambientales.

Muestra	Matriz	Rendimiento (%)
PRLL01FE	Agua lluvia	92,5
PRLL02FE	Agua superficial	91,2
PRLL03FE	Filtro de aire	93,7
PRLL04FE	Sedimento	89,9
PRLL05FE	Suelo	88,5
PRLL06FE	Leche	92,5
PRLL07FE	Leche	94,5
PRLL08FE	Cebada	97,1
PRLL09FE	Lechuga	88,7
PRLL10FE	Carrizo	90,2
PRLL11FE	Juncos	94,2
PRLL12FE	Acelgas	86,6

*Tabla.- 4 Rendimientos de separación de hierro.*

Como puede observarse en esta Tabla 4, a partir de los valores de los rendimientos de separación, el impacto de una posterior purificación del hierro por medio de dos extracciones líquido-líquido consecutivas, proporciona valores de rendimiento muy satisfactorios, en el entorno del 90%. Por lo tanto, podemos concluir que el doble proceso

---

de purificación no tiene un impacto apreciable en el rendimiento de separación y que su aplicación en este procedimiento, como medida de optimización, es adecuada.

#### **d) Mejora de la purificación del níquel**

Como se ha indicado anteriormente en el apartado 3.3.1.- “Ítems a optimizar”, se produce una disminución importante en el rendimiento de separación del níquel debido a la formación de fosfatos insolubles en la fase de separación del níquel por medio de las columnas Ni-Resin®. Lógicamente, la magnitud de esta interferencia estará directamente relacionada con la presencia de fósforo en las muestras, y será elevada en, por ejemplo, las muestras de leche. Esta interferencia queda patente en los valores de rendimiento más bajos que se encuentran en muestras de leche, del orden del 63 %, frente a los valores habituales en el resto de las matrices que rondan el 87 % como puede observarse en la Tabla 5.

Para resolver o al menos minimizar este problema, se han llevado a cabo pruebas de eliminación de fosfatos por medio de una adición de hierro para su posterior separación por precipitado como  $\text{FePO}_4$ .

Los resultados de estos ensayos se muestran en la Tabla 5, donde se puede observar que aunque los rendimientos no alcanzan los elevados valores que se obtienen en las muestras sin fosfatos, sí que son apreciablemente más elevados que cuando esta adición de hierro no se ha realizado, pasando de valores medios de 63 % a valores de 72%.

Muestra	Matriz	Rendimiento (%)
PRFF01NI	Leche	57,9
PRFF02NI	Leche	76,5
PRFF03NI	Leche	59,9
PRFF04NI	Leche	67,9
PRFF05NI	Leche	59,9
PRFF06NI	Leche	58,9
Valor medio (%):		Valor medio (%):
PRFF07NI	Agua superficial	81,8
PRFF08NI	Agua subterránea	95,3
PRFF09NI	Agua de lluvia	90,3
PRFF10NI	Cebada	79,5
PRFF11NI	Trucha	88,5
Valor medio (%):		<b>87,1</b>
PRFF12NI	Leche (eliminando $PO_4^{3-}$ )	64,36
PRFF13NI	Leche (eliminando $PO_4^{3-}$ )	64,75
PRFF14NI	Leche (eliminando $PO_4^{3-}$ )	79,56
PRFF15NI	Leche (eliminando $PO_4^{3-}$ )	74,16
PRFF16NI	Leche (eliminando $PO_4^{3-}$ )	71,69
PRFF17NI	Leche (eliminando $PO_4^{3-}$ )	75,93
Valor medio (%):		<b>71,74</b>

*Tabla.- 5 Rendimientos de separación de níquel en distintas matrices .*

Por otra parte, y en cuanto a la presencia de interferentes radiológicos que pudieran dificultar la delimitación y análisis espectral del Ni-63, hay que señalar que las resinas utilizadas en esta Tesis, presentan un importante factor de descontaminación sobre los interferentes más reseñables, tal y como se señala en la Tabla 6.

Radionucleido	Factor de descontaminación
Cr-51	3,5E+02
Mn-54	8,0E+03
Co-58	4,0E+02
Co-60	1,1E+03
Nb-95	1,3E+02
Cs-134	2,8E+03
Cs-137	3,0E+03

*Tabla.-6 Factores de descontaminación obtenidos con la resina Ni-Resin® para diferentes radionucleidos [54].*

Sin embargo y a pesar de estos altos factores, en ocasiones y frente a una muy alta contaminación de alguno de ellos, su señal podría aparecer e interferir en el espectro. A modo de ejemplo se analiza el impacto de la presencia de una gran cantidad de actividad de Co-60 en una muestra, que provoca una interferencia en la medida de las emisiones de Ni-63 por centelleo líquido, a pesar de que la resina Ni-Resin® posee unos valores de descontaminación de Co-60 de del orden de 1,1E+03. Esta interferencia espectral puede observarse en la Figura 26, donde se presenta un espectro obtenido en la medida del Ni-63 en una muestra procedente de la industria nuclear, altamente contaminada tanto con Co-60 como con Ni-63. En dicha muestra la concentración de actividad es de  $1,37 \cdot 10^3 Bq/m^3$  para Co-60, frente a una concentración de actividad de  $5,81 \cdot 10^3 Bq/m^3$  del Ni-63. Es decir, se trata de una muestra con concentraciones de actividad del mismo orden de magnitud.

Paralelamente, en la Figura 27 se puede observar, con objetivos de comparación, la forma sin interferentes del espectro del centelleo líquido de la medida de Ni-63.

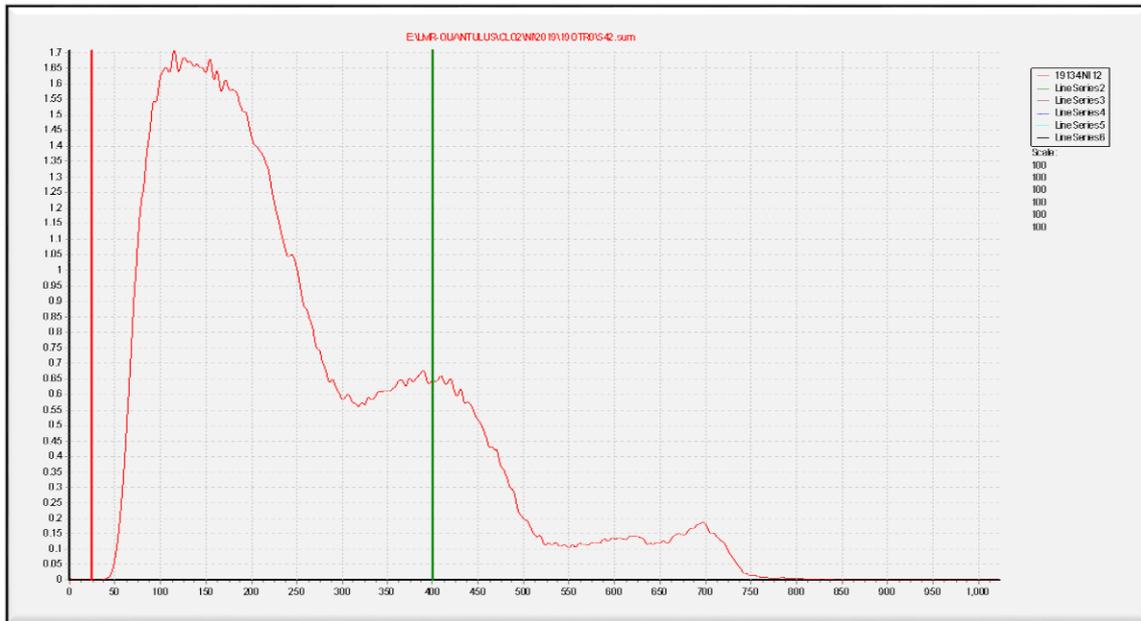


Figura.- 26 Espectro de la medida de una muestra test de Ni-63 con presencia de Co-60.

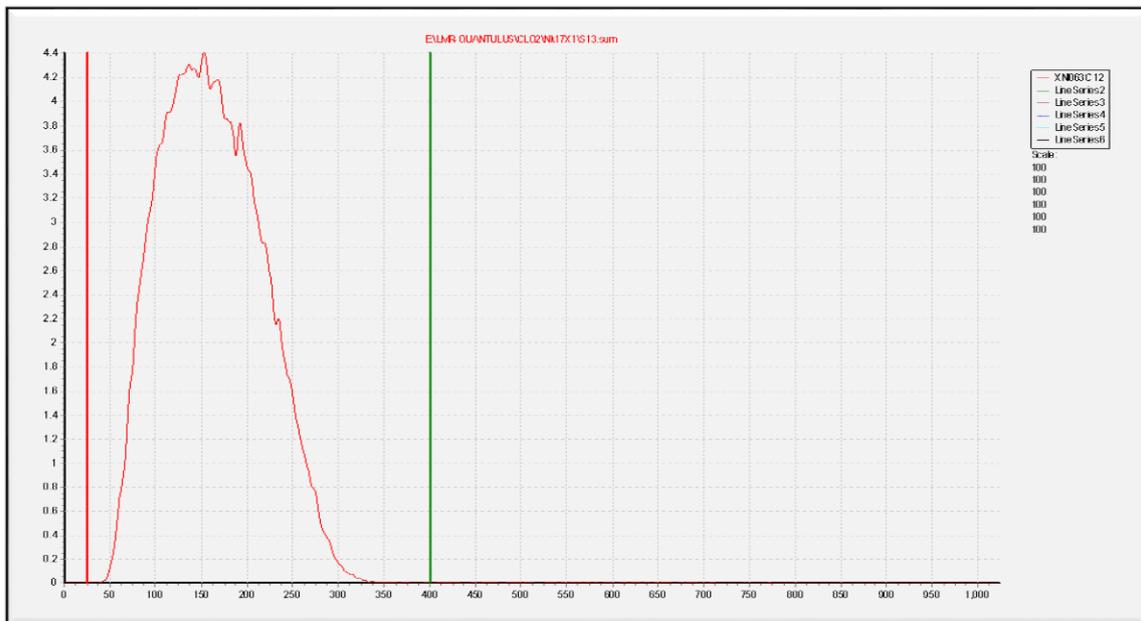


Figura.- 27 Espectro de la medida de una muestra test de Ni-63 libre de interferentes.

Comparando ambos espectros, se puede observar como en la Figura 26, aparece, además del espectro de las emisiones beta del Ni-63, la presencia a la derecha de las detecciones de las partículas beta del Co-60. Esto constituye un claro ejemplo de un espectro debido al Ni-63 fuertemente contaminado por la presencia del radioisótopo Co-60.

La evaluación directa del espectro de la Figura 26 como si toda la señal procediera del Ni-63 nos conduce a una evaluación de su concentración de actividad como  $8,96 \cdot 10^3 Bq/m^3$ ; sin embargo, si se considera, como así es, que parte de la señal recogida en la ventana de recuento del Ni-63 procede del Co-60, la deconvolución del espectro eliminando la interferencia procedente del Co-60 nos conduce propiamente a un valor para la concentración de actividad de Ni-63 de  $5,81 \cdot 10^3 Bq/m^3$ . Es decir, si no se hubiera tenido en cuenta la parte del espectro que en realidad es de Co-60 se habría sobreestimado el contenido de Ni-63 en un 54% [9].

Este hecho señala la necesidad de disponer de un procedimiento que elimine de forma más efectiva el Co-60 y otros radionucleidos potencialmente interferentes para ser utilizado al menos en aquellas muestras susceptibles de presentar un contenido mensurable de otros radionucleidos además del Ni-63 y del Fe-55, que se quieren determinar. Bien es cierto que, en el caso del Co-60, en muestras medioambientales es muy poco probable su aparición y, también es poco probable el que esté en concentraciones parecidas o mayores que las del Ni-63, dadas las diferencias tan grandes entre sus respectivos periodos de semidesintegración (Co-60 tiene un periodo de semidesintegración de 5,27 años frente a los 98,7 años del Ni-63). Sin embargo, es una posibilidad que no se puede obviar.

Para paliar estas posibles interferencias hay diferentes soluciones, que van desde la realización de una doble separación (es decir, repetir de forma consecutiva, dos veces el proceso de separación radioquímica), con el inconveniente de que aunque el factor de descontaminación total del proceso se multiplique por dos, siempre es posible la aparición de la interferencia en casos en que su presencia en la muestra sea todavía más elevada que la aquí presentada. Otra solución es añadir pasos suplementarios al proceso de separación radioquímica del níquel, que aislen éste, en la medida de lo posible, del resto de los interferentes, esta alternativa también va a conducir a una pérdida de rendimiento. Otra posibilidad, es la realización de la deconvolución espectral, procedimiento seguido en el ejemplo aquí mostrado [9]. Sin embargo este proceso requiere no solo de una cuidadosa calibración del equipo para todos los posibles interferentes, sino también asumir que dependiendo de la complejidad del espectro analizado, puede también conducir a resultados erróneos y, en todo caso, a un notable incremento en la incertidumbre de la concentración de actividad obtenida.

Por lo tanto, dado que no se espera encontrar estas altas cantidades de interferentes en muestras ambientales, la propuesta de este trabajo es la realización de una doble separación, en caso necesario, asumiendo el lógico descenso en los valores de rendimiento total de ésta.

#### **e) Mejora en la estabilidad de las muestras**

Un análisis que es conveniente realizar es el relativo a la estabilidad temporal de las muestras test. Si esta falta de estabilidad se manifiesta por la aparición de inhomogeneidades, por ejemplo aparición de burbujas o separación de fases, en la muestra ya preparada, esto imposibilitaría la medida de esta muestra test, ya que no se podría garantizar el valor de la eficiencia de detección; sin embargo, la aparición de este tipo de inestabilidades son fáciles de detectar a simple vista. Más complicadas son las inestabilidades debidas a la aparición de coloración en la muestra test, que aparecen sobre todo en la muestras de hierro y que en ocasiones son difíciles de detectar a simple vista.

En principio estas inestabilidades debidas al color se manifestarán en una variación del grado de extinción de las muestras y, por lo tanto, en la eficiencia de detección que deberá ser paliada con una adecuada calibración, como se refleja en el apartado 3.5.1.5.-“ Determinación de la eficiencia de detección” de este documento. Pero aun en este caso, va a tener una influencia no desdeñable tanto en los valores de la incertidumbre de la concentración de actividad determinada como en los límites característicos, crítico y de detección del proceso al reducirse la eficiencia de detección en el equipo de centelleo líquido.

Es por ello que en esta sección se hace un análisis de la estabilidad de las muestras test tanto para el níquel como para el hierro.

#### **A. Muestras de hierro**

En algunas muestras, sobre todo en suelos, nos encontramos con una problemática adicional que es la presencia de hierro en la muestra; esta presencia conduce a una acusada coloración de la muestra test debido a los complejos de  $Fe^{3+}$ . Esta coloración dificulta la medida de las emisiones de Fe-55 por centelleo líquido debido al ya descrito efecto de extinción. Esta coloración va en aumento con el tiempo debido a la degradación de la mezcla

de la muestra y el líquido de centelleo, provocando un aumento de la extinción y, por lo tanto, una disminución en la eficiencia [69]. Este efecto implica el estar midiendo y determinando el Fe-55 en muestras test básicamente inestables.

Par hacernos una idea de la importancia de este efecto, se ha llevado a cabo la medida de una muestra real de un suelo procedente de una intercomparación. Al tener la muestra Fe-55 en una cantidad conocida esto nos permite evaluar su propia eficiencia de detección. La cantidad de hierro en el vial de centelleo líquido es de 22 mg. Se han realizado medidas de la misma muestra a lo largo de distintas fechas para ver cómo afecta el aumento de color en la eficiencia de detección, siendo los resultados reflejados en la Tabla 7. Como puede observarse en ella, se puede apreciar cómo la misma muestra va presentando recuentos más bajos a medida que pasa el tiempo. Un sencillo cálculo nos permite predecir una variación de 2,5 unidades al día del parámetro que mide la extinción en los equipos Quantulus 1220, (SQP), parámetro que se detalla en el apartado 3.5.1.5. "Determinación de eficiencia de detección", o lo que es lo mismo, una disminución en el porcentaje de eficiencia del 0,8 % al día, valores mucho más altos que los que se obtuvieron al analizar la estabilidad de una muestra patrón en el posterior apartado 3.5.1.4. "Elección del centelleador y relación centelleador/muestra" de este documento, lo que es lógico dado que, en aquel caso, no había agente extintor en la muestra. La disminución de los valores del parámetro SQP frente al tiempo transcurrido desde la preparación a la medida también puede observarse en la Figura 28.

Muestra	$\Delta t$	SQP	R
PRES01FE.1	0	733,27	368,02
PRES01FE.2	1	732,92	360,31
PRES01FE.3	11	696,69	258,40
PRES01FE.4	13	692,39	240,30
PRES01FE.5	17	682,25	219,27
PRES01FE.6	18	677,81	205,31
PRES01FE.7	22	669,91	191,24
PRES01FE.8	29	656,46	162,01
PRES01FE.9	32	648,46	147,84
PRES01FE.10	36	644,14	132,51

*Tabla.- 7 SQP y tasas de recuento (R, en cpm) de una muestra test de Fe-55 medida en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , en días).*

Para paliar esta inestabilidad se ha optado por la utilización de  $H_3PO_4$  como agente decolorante del  $Fe^{3+}$ . Esta capacidad decolorante se basa en la capacidad de formar el complejo  $FePO_4$ , que no solo es incoloro sino que además, presenta una mayor estabilidad en función del tiempo.

Para hacer esta prueba, se prepara una muestra conteniendo la cantidad habitual de hierro estable que se utiliza como portador, 10 mg y se adicionan 3 ml de  $H_3PO_4$  1,0 M y 4,3 Bq de Fe-55 para poder evaluar la evolución de la eficiencia de detección. Esta muestra se mide a lo largo de diferentes momentos, desde aquel de su preparación hasta 36 días después, para verificar tanto la estabilidad de las tasas de recuento obtenidas como del parámetro SQP. Los resultados obtenidos aparecen reflejados en la Tabla 8 y en la Figura 28.

Muestra	$\Delta t$	SQP	R
PRES02FE.1	0	731,96	87,68
PRES02FE.2	3	725,68	85,83
PRES02FE.3	6	725,57	81,76
PRES02FE.4	10	723,08	84,35
PRES02FE.5	13	723,17	82,73
PRES02FE.6	18	724,89	79,63
PRES02FE.7	21	721,93	80,54
PRES02FE.8	26	721,17	79,92
PRES02FE.9	27	720,33	80,64
PRES02FE.10	32	719,06	80,42
PRES02FE.11	33	717,12	77,99
PRES02FE.12	36	716,50	77,70

*Tabla.- 8 SQP y tasas de recuento (R, en cpm) de una muestra test de Fe-55, medida en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , en días); con  $H_3PO_4$ .*

Finalmente, y como puede observarse tanto en la Tabla 8 como en la Figura 28, la variación en el recuento de la muestra varía mucho más lentamente que en el caso anterior, observándose variaciones del orden de 0,46 unidades de SQP al día, o lo que es lo mismo, una disminución en el porcentaje de eficiencia del 0,16 % al día. Probablemente esto sea debido a la mayor estabilidad del  $FePO_4$  incoloro en el seno del coctel de centelleo minimizando el efecto de la extinción observado en la degradación por el aumento de color amarillento en ausencia de  $PO_4^{3-}$ .

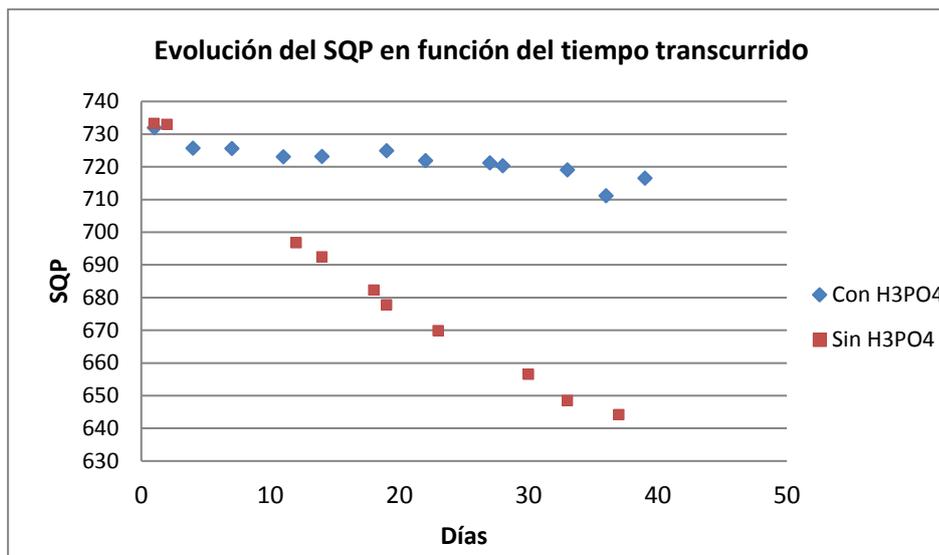


Figura.- 28 Variación de SQP y eficiencia de una muestra test de Fe-55 en función de los días transcurridos entre su preparación y medida.

Para terminar con este apartado hay que señalar que en los prácticamente 50 días que estas muestras test han estado preparadas, no se ha observado ningún otro tipo de inestabilidad que pudiera comprometer el resultado de la medida.

### B.- Muestras de níquel

Las muestras de níquel, al no presentar degradación de color en la mezcla con el líquido de centelleo, presentan una mayor estabilidad a lo largo del tiempo. Tampoco parece haber degradación química de la mezcla de la muestra y el líquido de centelleo.

Para comprobar la estabilidad a lo largo del tiempo se ha trazado una muestra real con 17,5 Bq de Ni-63. Se han repetido las medidas a lo largo de distintos días. Esta estabilidad se refleja en la poca variación en los valores del parámetro SQP como puede observarse en los valores presentados en la Tabla 9 obtenidos tras la medida de la muestra real en diferentes momentos desde su fecha de preparación.

Muestra	$\Delta t$	SQP	R
PRES01NI.1	0	801,36	723.93
PRES01NI.2	1	801,57	724.07
PRES01NI.3	4	801,1	721.49
PRES01NI.4	6	800,54	719.37
PRES01NI.5	11	802,83	718.98
PRES01NI.6	14	800.77	721.64

*Tabla.- 9 SQP y tasas de recuento (R, en cpm) de un muestra test de Ni-63 medida en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , en días).*

En este caso, transcurridos hasta 14 días desde la preparación de la muestra test, no se aprecian variaciones significativas en el valor del parámetro SQP ni en las tasas de recuento.

Para terminar con este apartado hay que señalar que también en este caso se ha observado la muestra test hasta unos 50 días después de haber sido preparada y no se ha observado ningún otro tipo de inestabilidad que pudiera comprometer los resultados de la medida.

### **3.4.- Fase C: Evaluación del rendimiento de la separación radioquímica**

El conocimiento del rendimiento de la separación radioquímica es un dato fundamental para poder calcular la concentración de actividad de una muestra, así como su incertidumbre y el límite de detección alcanzado en la determinación, véase apartado 4.7.- “Obtención de resultados” de esta Tesis. Existen diferentes metodologías para realizar esta evaluación, las más habituales son las siguientes:

- Introducción en la muestra, antes de la separación radioquímica, de un trazador, llamando así a un radionucleido perteneciente a la misma especie que aquel que se quiere determinar, pero cuya emisión radiactiva no interfiera con la del

radionucleido incógnita. De manera que la determinación radiométrica del trazador, sobre la muestra o una alícuota de ésta, una vez realizada la separación radioquímica, nos permitirá conocer el rendimiento de la separación. Este mecanismo que, es el habitualmente utilizado en la espectrometría alfa, no siempre es aplicable, porque no siempre se dispone de radionucleidos adecuados para actuar como trazadores.

- Introducción en la muestra, antes de la separación radioquímica, de un portador, llamando así al nucleido estable perteneciente a la misma especie que aquel que se quiere determinar. De manera que la determinación analítica del portador, sobre una alícuota de la muestra después de realizada la separación radioquímica, nos permitirá conocer el rendimiento de ésta.

En este trabajo optamos por utilizar esta última variante. Por una parte, como tenemos la necesidad de añadir portadores de hierro y níquel en la separación radioquímica y además el laboratorio dispone de un equipo de espectrometría de absorción atómica que nos permite determinar su concentración tras la separación, no necesitaríamos utilizar trazadores radiactivos. Y, también hay que señalar que en el caso del Ni-63 y del Fe-55 no existen trazadores adecuados que cumplan los requisitos que se les exigen y que tengan además un periodo de semidesintegración lo suficientemente elevado como para poder ser utilizados de forma rutinaria en el laboratorio.

### **3.5.- Fase D: Proceso de recuento por centelleo líquido.**

#### **3.5.1.- Optimización de los parámetros de medida por centelleo líquido**

Hay una serie de parámetros seleccionables en todo procedimiento que haga uso de la técnica de medida de espectrometría por centelleo líquido, que afectan tanto al equipo como a la preparación de la muestra test, que se deben de optimizar. En este sentido, la optimización se puede realizar sobre los siguientes parámetros:

- El protocolo de medida en el equipo; esto es, la forma en que se medirán ambos isótopos radiactivos;

- La realización de las muestras blanco;
- La elección de los viales a emplear;
- La selección del líquido de centelleo más apropiado;
- La cantidad de volumen del mismo y, finalmente,
- La forma de determinar la eficiencia de detección.

Otro parámetro, la selección de la cantidad de volumen de la muestra, en este caso no va a resultar determinante y puede tener cualquier valor, dentro de los valores habituales que puedan ser pre-tratados rutinariamente por el laboratorio ya que el producto final de la separación radioquímica se lleva a sequedad y luego se disuelve en un volumen constante que se diluye en el líquido de centelleo.

#### **3.5.1.1.- Protocolo de medida**

Los ítems que se presentan en este apartado son específicos del equipo de centelleo líquido usado en la realización de este trabajo, el Quantulus 1220 de PerkinElmer; equipos comerciales diferentes tendrán otras cuestiones, referentes a la selección de los parámetros adecuados para realizar la medida, que deberán de tomarse en consideración. Pero, en todo caso, deberá de ser el primer punto a considerar para una correcta aplicación del proceso de determinación.

Los equipos de centelleo utilizados para la realización de este trabajo disponen de diferentes protocolos de medida, adaptados a los radionucleidos que más habitualmente se miden en ellos (H-3 y C-14) además de un protocolo especial para discriminar las emisiones alfa y beta. Al seleccionar cada uno de ellos, el equipo adapta la configuración de los multicanales y el modo de medir la luminiscencia a las especificidades de esos dos radionucleidos (de baja y media-alta energía) y a si es o no es necesario separar los recuentos provenientes de partículas alfa y de partículas beta. El primer paso será definir cuáles son los protocolos adecuados para la medida del Fe-55 y del Ni-63.

##### **-Medida de Fe-55**

Para este caso se ha elegido directamente el protocolo del H-3, es decir, el protocolo adaptado a las emisiones beta de baja energía, ya que el H-3 tiene una energía máxima de

---

emisión del espectro beta de 18,59 keV y dado que el Fe-55 emite rayos X de entre 0,64 y 6,5 keV y electrones Auger de similares energías, este resulta ser el protocolo que mejor se adapta a su medida.

#### -Medida de Ni-63

El Ni-63 emite partículas beta con una energía máxima de 66,98 keV. A priori, con las diferentes posibilidades de medida del equipo de centelleo líquido Quantulus 1220, cabe la posibilidad de pensar o bien en un protocolo más ajustado a emisores de energía media-alta, como es el protocolo para el C-14, dado que este tiene una energía máxima del espectro beta de 156 keV, o bien en el anteriormente citado para emisores de baja energía, el de H-3, que emite con una energía máxima de 18,59 keV. El protocolo de C-14 rechaza los pulsos que sean de baja energía, entendiendo que provienen de luminiscencia en la muestra y que no se corresponden con el radiosíotopo de interés.

Para decidir cuál de estos dos protocolos es el más adecuado en la medida de las emisiones de Ni-63 se realizaron medidas de muestras que presentan diferentes extinciones, a las que se añadió solución patrón de Ni-63 [58], usando ambos protocolos.

Para ambos protocolos y con objeto de comparar los resultados obtenidos con cada uno de ellos, se ha determinado, además de la eficiencia, la llamada figura de mérito (FOM), que se define como el cuadrado de la eficiencia de detección entre la tasa de recuento de un blanco en cuentas por minuto (cpm), y que alcanza el valor de 2,5 cpm empleando el protocolo de H-3 y de 1,5 cpm empleando el protocolo de C-14. Esta figura de mérito está relacionada con el límite de detección y es el parámetro más ampliamente empleado para determinar la sensibilidad de los detectores de centelleo, siendo el valor mayor del FOM el que presenta una mayor sensibilidad [55] y un menor límite de detección. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Muestra	Eficiencia con protocolo de H-3 (%)	Eficiencia con protocolo de C-14 (%)	FOM con protocolo de H-3	FOM con protocolo de C-14
PRPT01NI	72,7	38,7	0,2113	0,1000
PRPT02NI	71,8	34,4	0,2063	0,0787
PRPT03NI	67,7	29,9	0,1831	0,0598
PRPT04NI	64,8	23,7	0,1678	0,0376
PRPT05NI	61,5	18,5	0,1511	0,0227

*Tabla.- 10 Eficiencias y figura de mérito (FOM) observadas en la medida de Ni-63 empleando los protocolos de H-3 y C-14.*

Como puede verse en la Tabla 10, y a pesar de las dudas surgidas respecto a su adecuación espectral, es mediante el protocolo de medida de H-3 con el que se consiguen las mayores eficiencias y los máximos valores de FOM. Por lo tanto, la medida de Ni-63 en el espectrómetro de centelleo líquido Quantulus 1220 se llevará a cabo usando dicho protocolo.

### **3.5.1.2.- Blancos**

Teóricamente, en cada procedimiento de análisis se debieran de preparar blancos, es decir, muestras obtenidas aplicando el procedimiento sobre una matriz determinada pero completamente libre del radionucleido buscado, con objeto de sustraer la señal proporcionada por esta muestra, en el momento de su medida, de la obtenida al medir la muestra test; esto equivale a sustraer de la señal proporcionada por la muestra test la proporcionada por el propio sistema, el fondo ambiental, los reactivos utilizados en la preparación y los propios viales. Esta preparación de muestras blanco tendría que hacerse para cada matriz y con una periodicidad predefinida para tomar en consideración las variaciones de los diferentes parámetros que intervienen en la conformación de la señal que proporciona al ser medida.

Sin embargo, debido a la dificultad de obtener una muestra blanco para cada matriz se ha analizado la posibilidad de utilizar agua destilada como muestra blanco para todo tipo

de matrices. En principio, la utilización de este blanco para el cálculo de la concentración de actividad en distintas matrices podría ser una fuente de error.

Es por ello que para evaluar esta situación y buscar la idoneidad de esta aproximación en base a comparar resultados experimentales, se han realizado blancos de diferentes matrices (agua, suelo, leche, pescado, carne, huevos y vegetales) libres de Fe-55 y Ni-63. Los valores obtenidos para los recuentos de Fe-55 se reflejan en la Tabla 11 y los valores para Ni-63 en la Tabla 12, donde también aparecen las incertidumbres de estas medidas, calculadas como se describe en el apartado 4.7.3.- “Incertidumbres” de este documento.

Las medidas se llevaron a cabo utilizando recuentos de 3 ciclos de 120 minutos para cada blanco y en la Tablas 11 y 12 se presentan tanto los valores medios de las tasas de recuento como de las incertidumbres. Estos resultados aparecen comparados en la Figura 29. Estos valores han sido obtenidos empleando viales de vidrio, pero es evidente que las conclusiones derivadas de los resultados que aquí se exponen sobre los blancos no están condicionados por el tipo de vial empleado, aunque sí lo serían los valores individuales obtenidos.

<b>Matriz</b>	<b>R</b>	<b><math>u_R</math></b>
Agua	10,17	0,34
Suelo	9,50	0,32
Huevos	9,85	0,33
Pescado	9,97	0,33
Leche	10,31	0,34
Carne	10,05	0,33
Vegetal	9,70	0,33

*Tabla.- 11 Tasa de recuento de blancos (R, en cpm) para diferentes matrices de Fe-55, junto con su incertidumbre ( $u_R$ ) con  $k=1$ .*

Matriz	R	$u_R$
Agua	10,75	0,35
Suelo	10,20	0,34
Huevos	10,13	0,34
Pescado	10,29	0,34
Leche	11,00	0,35
Carne	10,60	0,34
Vegetal	10,45	0,34

Tabla.- 12 Tasas de recuento de blancos (R, en cpm) para diferentes matrices de Ni-63, junto con su incertidumbre ( $u_R$ ) con  $k=1$ .

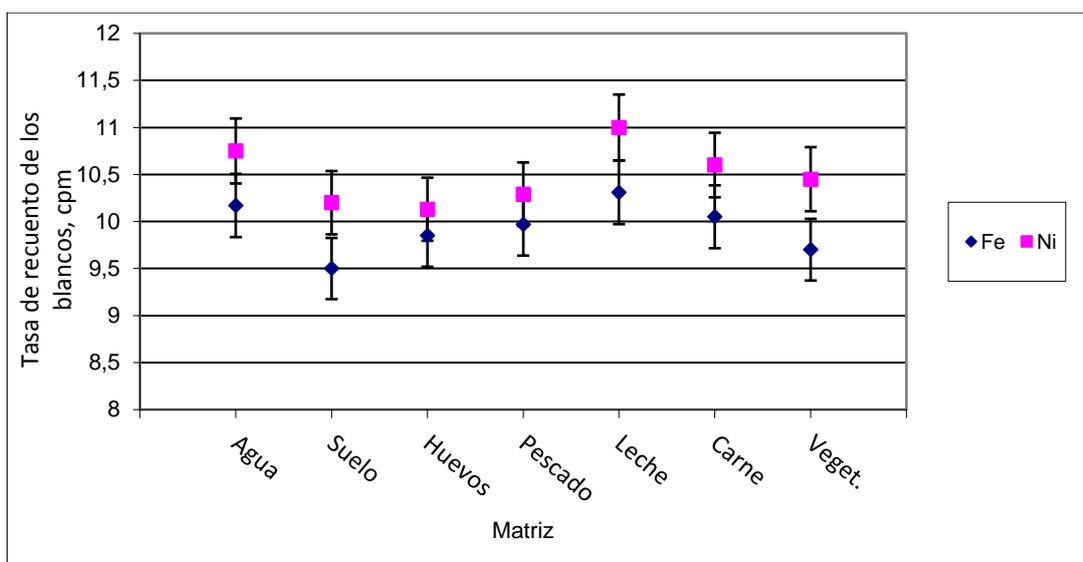


Figura.- 29 Representación gráfica de las tasas de recuento (R, en cpm), con sus incertidumbres, de los blancos de Fe-55 y Ni-63.

Como puede observarse en la Figura 29, los resultados obtenidos muestran que no hay diferencias significativas entre los valores obtenidos para las tasas de recuento de blanco utilizando diferentes matrices, ni en el caso del Ni-63 ni en el caso del Fe-55.

En el caso del Ni-63 nos encontramos con una dispersión entre el valor máximo y mínimo del 7,9 % y una desviación estándar relativa del conjunto de valores de 3,0 % (0,31 cpm en valor absoluto); valor menor que las incertidumbres de las determinaciones. En el

caso del Fe-55, nos encontramos con una dispersión del 8,5 % y una desviación standard relativa del conjunto de valores del 2,8 % (0,28 cpm en valor absoluto); valor de nuevo menor que las incertidumbres de las determinaciones.

Con respecto a los resultados obtenidos para el agua, todas las otras matrices solapan sus resultados con ellos, considerando las barras de error, con un factor de cobertura  $k=1$ , con los de la matriz tomada como de referencia.

Estos resultados muestran que los valores de blanco son básicamente independientes de las matrices utilizadas para obtenerlos. Por ello y debido a la facilidad en preparar muestras blanco de agua y la dificultad de encontrar muestras completamente limpias de todas y cada una de las matrices ambientales medidas en el laboratorio y objeto de esta Tesis, será el agua la matriz elegida para preparar las muestras blanco [56].

### **3.5.1.3.- Elección de viales**

El recipiente que contiene la mezcla del cóctel de centelleo y de la muestra líquida, llamado vial, también juega un papel importante en la optimización del proceso de determinación, ya que sus características pueden influir en la generación de una mayor o menor producción de luz. Las características básicas de estos viales son que sus paredes deben ser de espesor uniforme y que deben de contar con un tapón que cierre herméticamente para evitar la posible evaporación del líquido centelleador; se puede considerar que estas características las cumplen la generalidad de los viales de centelleo que se comercializan actualmente. Pero además, un vial debe contar con los siguientes características mínimas: bajo fondo, buena transmisión de luz del líquido hacia los fotomultiplicadores, baja o nula adsorción del radionucleido a determinar y buen precio.

En el mercado se pueden encontrar dos tipos de materiales para la construcción de los viales: los de polietileno, ver Figura 30, y los de vidrio, ver Figura 31. Ambos son de volumen de 20 ml que son los escogidos en esta trabajo para ajustarse al equipo de centelleo líquido Quantulus 1220.

Los viales de vidrio tienen un valor de tasa de recuento de fondo alto en comparación con los de polietileno, al contener en su composición potasio; el K-40 contenido en éste es un emisor beta y, por tanto, la señal producida por él aumentará el

valor del fondo y, por lo tanto, los límites de detección. Ofrecen algunas ventajas para el recuento por centelleo líquido ya que el vidrio es químicamente inerte, fácil de lavar en caso de reutilización, ofrece buena visibilidad del contenido interior, aunque se pueden romper fácilmente si se caen, incrementando el riesgo de contaminación en el laboratorio.

Como alternativa, los viales de polietileno presentan un valor de tasa de recuento de fondo más bajo. Como estos viales de polietileno provienen de productos petroquímicos de origen fósil, además de no contener K-40, tampoco contienen cantidades de C-14 detectables y por lo tanto resultan adecuados si se buscan límites de detección bajos.

Hay que mencionar que en ambientes secos, puede aparecer algo de electricidad estática en los viales de polietileno debido sobre todo a su manipulación, incluso en aquellos que se comercializan como antiestáticos; esto puede evitarse con el simple gesto de frotar suavemente los viales con un paño húmedo. Al contrario que los de vidrio, los de polietileno no son inertes y pueden presentar problemas de difusión del soluto o adsorción de los nucleidos en sus paredes; aunque no hay referencia bibliográfica ni hemos tenido evidencia experimental durante la realización de este trabajo de que este efecto de adsorción se produzca en el caso del níquel o del hierro, en ningún caso se recomienda su reutilización.

Sin embargo, y a pesar de estos inconvenientes, la tasa de recuento de fondo típico que se puede obtener con un vial de centello de polietileno es del orden de 1,8 cpm, mientras que con un vial de vidrio este valor asciende hasta las aproximadamente 10 cpm, por lo que resulta evidente que los viales de vidrio conducen a límites de detección más altos. Es por ello que, como el objetivo de este trabajo es seleccionar el procedimiento más adecuado para la determinación de Ni-63 y Fe-55 en muestras ambientales, lo que supone previsible bajas contaminaciones y necesidades de bajos límites de detección, se han elegido los viales de polietileno para llevar a cabo las determinaciones de Fe-55 y Ni-63.

Concretamente, los viales de polietileno seleccionados para este trabajo, los antiestáticos de PerkinElmer, llevan un revestimiento fino de Teflon® en su superficie interior para reducir la difusión de los solventes en el polietileno y el tapón está revestido con una capa de aluminio, como barrera hacia el exterior [57].



*Figura.- 30 Viales de polietileno.*



*Figura.- 31 Viales de vidrio.*

#### **3.5.1.4.- Elección del centelleador y relación centelleador/muestra**

Dependiendo de cómo sea la preparación final de la muestra, de qué componentes finales contiene y del tipo de emisiones de la muestra, se puede establecer la decisión sobre el líquido centelleador. Un líquido de centelleo adecuado en combinación con la mejor técnica de preparación garantiza no solo una buena eficiencia de detección si no también que los resultados sean fiables y reproducibles.

Con objeto de establecer el líquido de centelleo más adecuado se ha estudiado las características de los líquidos centelleadores comercializados por PerkinElmer [57], concluyendo cuáles podrían ser adecuados para la determinación de Fe-55 y Ni-63 con el procedimiento propuesto y con el propósito de medida establecido en un inicio.

Cabe pensar en una elección guiada por aquellos líquidos que procuren una máxima eficiencia y mínimo recuento de fondo y que no muestren difusión a través de los viales de polietileno. También que tenga un buen nivel de degradación y de estabilidad y, de ser posible, se desea utilizar el mismo líquido para ambas determinaciones con objeto de facilitar la gestión de los líquidos de centelleo en un laboratorio de tamaño medio como es el LMBA.

De entre las diferentes posibilidades [57], entre los líquidos de centelleo de buen nivel de biodegradación, nos encontramos con el líquido Ultima Gold LLT, que es un líquido basado en el disolvente diisopropilnaftaleno, con buena eficiencia para muestras acuosas, alta resistencia a la extinción y que da los valores más bajos de tasas de recuento de fondo de entre los que suministra PerkinElmer. Otra posibilidad es el líquido Optiphase Hisafe 3, basado en el mismo disolvente pero de diferente familia que los Ultima Gold, que puede admitir grandes volúmenes de muestras acuosas y generar eficiencias de detección buenas. Otra de las opciones que podrían considerarse es el uso de un líquido de los clásicos y de uso muy extendido como es el Insta Gel Plus, basado en el disolvente de pseudocumeno que tiene alta capacidad para muestras acuosas, comparable a la del Ultima Gold LLT, baja tasa de recuento de fondo y muy baja difusión a través de los viales de polietileno.

A partir de esta selección previa del líquido de centelleo se realizaron pruebas con los líquidos: Ultima Gold LLT, Optiphase Hisafe 3 e Insta Gel Plus.

Para ello se prepararon tres muestras blanco de Ni-63 y otras tantas de Fe-55, siguiendo el procedimiento expuesto en el Capítulo 4.- “Método propuesto” de este documento, a partir de agua y para cada uno de los líquidos centelleadores. Los valores medios de las tasas de recuento obtenidos al medir dichas muestras durante tres ciclos de 360 minutos cada una de ellas para el Ni-63 y de 120 minutos para el Fe-55, se presentan en las Tablas 13 y 14.

Líquido centelleador	R
UGLLT	2,01
OPTIPHASE HISAFE 3	1,84
INSTA GEL PLUS	2,80

*Tabla.- 13 Valores medios de las tasa de recuento (R, en cpm) de los blancos de Ni-63.*

Líquido centelleador	R
UGLLT	1,30
OPTIPHASE HISAFE 3	1,34
INSTA GEL PLUS	1,49

*Tabla.- 14 Valores medios de las tasa de recuento (R, en cpm) de los blancos de Fe-55.*

Como puede observarse, no hay una clara diferencia entre los valores de tasas de recuento de fondo obtenido con unos y otros líquidos centelleadores, aunque para ambos radiosótopos parecen ligeramente mayores para Insta Gel Plus.

Posteriormente estos blancos se trazaron con la solución patrón de Ni-63 [58] y Fe-55 [59], respectivamente, para determinar la eficiencia de detección y se midieron en diferentes momentos a partir de su fecha de preparación, con objeto de observar también la estabilidad de las muestras en el vial.

Con las medidas realizadas se evaluó la eficiencia de detección en cada uno de ellos y también se cuantificó el valor de la figura de mérito, FOM. Mayores valores de FOM y de la eficiencia indicarán un mejor resultado para nuestro propósito. Los resultados pueden verse en las tablas 15, 16 y 17 para el caso del Fe-55 y 18, 19 y 20 para el caso del Ni-63.

Muestra	Centelleador	$\Delta t$	Eficiencia (%)	FOM
PRUGLLTFE	UGLLT	1	56,67	0,25
		6	55,97	0,24
		7	55,62	0,24
		9	55,05	0,23
		13	54,38	0,23
			Valor medio:	<b>0,23</b>

Tabla.- 15 Eficiencia y FOM para Fe-55 utilizando UGLLT, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).

Muestra	Centelleador	$\Delta t$	Eficiencia (%)	FOM
PRIGPFE	INSTA GEL PLUS	1	52,95	0,18
		2	52,26	0,18
		4	51,81	0,18
		7	50,94	0,17
		15	49,44	0,16
			Valor medio:	<b>0,17</b>

Tabla.- 16 Valores de eficiencia y FOM para Fe-55 utilizando INSTA GEL PLUS, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).

Muestra	Centelleador	$\Delta t$	Eficiencia (%)	FOM
PROH3FE	OPTIPHASE HISAFE 3	1	49,56	0,18
		4	43,42	0,14
		5	42,06	0,13
		6	40,07	0,12
		11	34,65	0,09
		13	31,81	0,08
			Valor medio:	<b>0,12</b>

Tabla.- 17 Eficiencia y FOM para Fe-55 utilizando OPTIPHASE HISAFE 3, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).

Con los datos mostrados en estas Tablas, puede considerarse que para el caso del Fe-55 la elección es sencilla. En primer lugar, UGLLT proporciona los valores de eficiencia más altos de entre los tres líquidos centelleadores probados, comparando medidas realizadas después de transcurrir tiempos similares desde la separación del hierro y, además, los valores de FOM observados con él también son los más elevados; al cabo de 13 días de haber preparado la muestra test, su eficiencia tan solo decae en un 4%, lo que implica una buena estabilidad temporal, aunque decreciente, como era de esperar. El peor de los tres es el Optiphase Hisafe 3, con una eficiencia un 1,5% menor, un valor de FOM un 50% menor y una dudosa estabilidad a 13 días, con decrecimientos en la eficiencia del 35%, con lo que, claramente, el más inadecuado. El líquido Insta Gel Plus ocuparía una posición intermedia, con valores cercanos a UGLLT y, por lo tanto, también utilizable.

Muestra	Centelleador	$\Delta t$	Eficiencia (%)	FOM
PRUGLLTNI	UGLLT	1	72,82	0,26
		2	72,33	0,26
		3	72,72	0,26
		6	72,43	0,26
		14	72,41	0,26
Valor medio:				<b>0,26</b>

Tabla.- 18 Eficiencia y FOM para Ni-63 utilizando UGLLT, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).

Muestra	Centelleador	$\Delta t$	Eficiencia (%)	FOM
PRIGPNI	INSTA GEL PLUS	1	63,40	0,16
		2	63,44	0,16
		3	63,37	0,16
		6	63,10	0,16
		14	63,53	0,17
Valor medio:				<b>0,16</b>

Tabla.- 19 Eficiencia y FOM para Ni-63 utilizando INSTA GEL PLUS, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).

Muestra	Centelleador	$\Delta t$	Eficiencia (%)	FOM
PROH3NI	OPTIPHASE HISAFE 3	1	70,83	0,27
		2	70,78	0,27
		6	70,61	0,27
		7	70,21	0,27
		10	69,80	0,26
		14	69,82	0,26
Valor medio:			<b>0,27</b>	

Tabla.- 20 Eficiencia y FOM para Ni-63 utilizando OPTIPHASE HISAFE 3, en diferentes momentos desde la fecha de separación ( $\Delta t$ , días).

Sin embargo, al analizar los resultados presentados en las Tablas 18, 19 y 20, se puede decir que en cuanto al Ni-63, la situación es diferente; los tres líquidos presentan una alta estabilidad temporal que hace que los tres puedan ser usados hasta 14 días después de la preparación de las muestras test sin haber perdido eficiencia (del orden del 1%). En cuanto a la eficiencia en el primer día de medida, cabe decir que el parámetro es ligeramente superior (un 3% mayor) en el caso del líquido UGLLT que en el caso del Optiphase Hisafe 3, y ambos presentan valores del orden de un 12% superiores a los de INSTA GEL PLUS. En el caso del FOM, al contrario que en la eficiencia, este es ligeramente superior (4%) para Optiphase Hisafe 3 que para UGLLT, y ambos, mucho mayores que el FOM para Insta Gel Plus.

En conclusión, para el Fe-55 es conveniente utilizar UGLLT y, por otra parte, parece que para el Ni-63, se podría utilizar tanto UGLLT como Optiphase Hisafe 3. Sin embargo, Optiphase Hisafe 3 presenta otras desventajas que lo hacen menos aconsejable, como es el hecho de que no es un producto biodegradable, como sí lo es el UGLLT, y además presenta una toxicidad más elevada, lo que hace que para usarse de forma segura deba de hacerse en campana extractora, al contrario que UGLLT que es de muy baja toxicidad; esto último, unido al hecho de que las diferencias entre ambos centelleadores sean mínimas y unido al hecho de que se prefiere usar un único líquido centelleador para ambos radionucleidos, hace que se opte por el uso de UGLLT, como líquido centelleador de referencia para ambos radionucleidos en estos procedimientos.

En cuanto a la relación líquido de centelleador/muestra, hay que señalar que, en estos procedimientos, una mayor cantidad de muestra en el vial no implica una mayor cantidad de muestra analizada, sino un mayor volumen de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o de agua, utilizados para poner en solución la muestra llevada a sequedad. Por lo tanto es de esperar que, dentro de unos límites razonables para poder disolver la muestra, el empleo de más volumen de líquido centelleador implicará más eficiencia y, por lo tanto, será una elección más afortunada de cara a obtener mejores incertidumbres y límites de detección en el proceso de medida.

De todos modos, para comprobar la mejora esperada al usar una mayor relación de líquido de centelleo frente al volumen de muestra se prepararon diferentes viales con ratios 10:10 y 17:3 para determinar la eficiencia en la medida de Fe-55 y Ni-63. Los resultados obtenidos, véase Tabla 21, nos permiten corroborar que, como era de esperar, un ratio 17:3 mejora la eficiencia en la medida de ambos radionucleidos y los valores de FOM alcanzados son significativamente más altos. Con lo cual, se decide emplear 17 ml de líquido de centelleo y 3 ml de la muestra test disuelta como elección más afortunada de cara a obtener mejores incertidumbres y menores límites de detección en el procedimiento de medida.

Muestra	Radioisótopo	Volumen UGLLT	Volumen muestra	Eficiencia (%)	R	FOM
PRMC01FE	Fe-55	10 ml	10 ml	19,5	1,1	0,03
PRMC02FE	Fe-55	17 ml	3 ml	38,2	1,3	0,11
PRMC03NI	Ni-63	10 ml	10 ml	60,9	1,98	0,19
PRMC04NI	Ni-63	17 ml	3 ml	73,9	2,01	0,27

*Tabla.- 21 Valores de eficiencia, tasa de recuento (R, cpm) y FOM en ratios 10:10 y 17:3 en volumen de centelleador y muestra para Fe-55 y Ni-63.*

### 3.5.1.5 .- Determinación de la eficiencia de detección

La forma de calcular la eficiencia de detección, o relación entre el número de desintegraciones observadas por el equipo (cuentas en un determinado periodo de tiempo)

y las desintegraciones experimentadas por la muestra en el interior del vial de centelleo en ese mismo periodo de tiempo, depende del método empleado para obtenerla. Para el procedimiento de determinación descrito en este documento básicamente hay dos métodos, estándar interno y curva de extinción, que se describen a continuación.

El primer método, conocido como el método del estándar interno, se basa en la adición de una cantidad conocida de una solución patrón, del mismo radionucleido que se desea determinar, a la muestra de actividad desconocida una vez realizada su medida por centelleo líquido. Esta muestra ya trazada se vuelve a medir para, de esta forma, determinar la eficiencia de detección a partir de la ecuación (3)

$$\varepsilon = \frac{R_{(e+m)} - R_m}{A} \quad (3)$$

Donde:

$\varepsilon$  es la eficiencia de detección.

$R_{(e+m)}$  es la tasa de recuento de la muestra debida al Fe-55 o al Ni-63, en su caso, una vez añadido el trazador.

$R_m$  es la tasa de recuento de la muestra debido al Fe-55 o al Ni-63.

$A$  es la actividad, en el momento de la medida, del patrón añadido.

Este método es muy preciso pero requiere dos medidas por cada muestra y el uso de soluciones patrón radiactivas, con lo que se encarece la medida y se alarga la determinación. Por lo que, de entrada, no es el método más idóneo al requerir más tiempo para su evaluación.

En el segundo método se hace uso del fenómeno de extinción propio de los contadores por centelleo líquido [55].

Los motivos que producen extinción en un líquido centelleador pueden ser varios, como se ha comentado en el apartado 2.4.1- "Detectores de centelleo" de este documento. Lógicamente, la eficiencia de detección para cada muestra está directamente relacionada con el nivel de extinción en ella, dado que el número de desintegraciones observadas por el

equipo dependerá de cuanto de alta sea la extinción en la muestra; un aumento de la extinción reducirá la eficiencia de detección.

En el caso de los equipos de centelleo líquido, la extinción y por la tanto la eficiencia, varía de muestra en muestra e incluso entre varias alícuotas de la misma muestra, ya que depende de múltiples y variados factores [55]. Por lo tanto, para poder determinar la eficiencia de detección de una muestra primero es necesario medir el nivel de extinción de la misma. Esta medida, en caso del equipo Quantulus 1220, se hace mediante el parámetro de extinción espectral de la muestra, SQP (Spectral Quench Parameter), que mide el propio equipo. SQP no es más que el canal del espectro Compton, producido por una fuente de Eu-152 alojada dentro del equipo Quantulus 1220 y que irradia la muestra test en el vial de centelleo dentro del equipo, que engloba el 99% de dicho espectro, medido en cada vial durante 1 minuto previo al inicio de la medida de cada vial al salir la fuente de Eu-152 para irradiar dicho vial, tal y como se expone en la apartado 2.4.1.

Este segundo método para determinar la eficiencia de detección se basa en la realización de una curva de extinción (o curva de calibración) que nos relaciona el parámetro de extinción, SQP, con la eficiencia de detección. Para determinar una curva de extinción es necesario la medida de varios viales a los que se les añade la misma cantidad del radionucleido de interés de una solución patrón y cantidades crecientes de un agente extintor, o sustancia que produce extinción, en mayor medida conforme mayor es su presencia en el vial.

A continuación, la realización de una representación gráfica de la eficiencia de detección de cada vial versus el parámetro SQP medido en cada vial, y su posterior ajuste, nos permite obtener la curva de extinción y, por lo tanto, el valor de la eficiencia de detección que correspondería a una muestra determinada en función del valor observado para ello del parámetro SQP.

De los dos métodos expuestos, el primero de ellos conlleva el uso de una solución patrón radiactiva cada vez que se tenga que determinar el contenido de un radionucleido específico en una muestra, mientras que con el segundo método, una vez realizada la curva de extinción con el uso de la solución patrón, la curva sería utilizable para la evaluación de la eficiencia de detección en las medidas y no sería necesario emplear de nuevo solución

patrón. Es decir, en este segundo caso, hay que realizar un conjunto de medidas con ayuda de patrones radiactivos pero solo inicialmente. Es por ello que esta última alternativa sea, en principio, más razonable y, por lo tanto, la elegida para realizar este trabajo.

### **3.5.1.5.1.- Calibración de Ni-63. Curva de extinción de Ni-63**

#### **Preparación de las muestras de calibración**

Para la preparación de las muestras para llevar a cabo la curva de extinción del Ni-63 se utiliza una disolución de Ni-63 de actividad conocida. Para su preparación se ha partido de un material de referencia certificado (MRC) de Ni-63 suministrada por el PTB [58], a partir del cual se han realizado disoluciones secundarias, siempre por pesada. La concentración de actividad de la disolución Ni-63 utilizada en este trabajo es de 175,12 Bq/ml con una incertidumbre combinada de 1,79 Bq/ml.

Siguiendo el procedimiento descrito en L' Annunziata [55], se han preparado 7 viales de polietileno de 20 ml a los cuales se les ha añadido, por pesada, 100 µl de la disolución de Ni-63 y cantidades crecientes de nitrometano, que van desde los 10 µl a los 250 µl, como agente extintor, 17 ml de líquido de centelleo y llevando a un volumen final de 20 ml con agua.

Las cantidades añadidas de Ni-63 a las diferentes muestras de calibración, tanto en masa como en términos de actividad, y sus incertidumbres combinadas asociadas (con factor de cobertura 1) junto con las cantidades del agente extintor introducidas en ellas se presentan en la Tabla 22.

Muestra	Nitrometano ( $\mu\text{L}$ )	Ni-63 (g)	A(Bq)	$u_{(A)}$ (Bq)
XNI063B	10	0,0919	16,1009	0,1673
XNI063C	40	0,0983	17,2060	0,1785
XNI063D	80	0,0965	16,9000	0,1754
XNI063E	130	0,0967	16,9340	0,1758
XNI063F	190	0,0981	17,1720	0,1782
XNI063G	250	0,0956	16,7470	0,1739
XNI063H	0	0,0991	17,3590	0,1801

Tabla.- 22 Características de las muestras de calibración para la obtención de la curva de extinción de Ni-6, la incertidumbre está expresada con  $k=1$ .

Para la determinación de la incertidumbre asociada a la actividad de Ni-63 añadida a cada vial se han tenido en cuenta las incertidumbres de la disolución de Ni-63, de la pesada y de la densidad, y se ha usado la expresión (4).

$$\left(\frac{u_A}{A}\right)^2 = \left(\frac{u_{AP}}{A_P}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{u_d}{d}\right)^2 \quad (4)$$

Donde:

- A es la actividad de patrón añadida;
- $A_P$  es la concentración de actividad de Ni-63 en la solución patrón de Ni-63;
- m es la masa de Ni-63 añadida;
- d es la corrección por densidad;
- $u_x$  es la incertidumbre de las magnitudes, x, asociada a cada una.

En el laboratorio donde se ha desarrollado esta Tesis, se cuenta con dos espectrómetros de centelleo líquido de ultra bajo fondo de la marca PerkinElmer modelo Quantulus 1220. Se han determinado las curvas de calibración-extinción para Ni-63 en ambos equipos; aunque los valores numéricos obtenidos no son idénticos en ambos

equipos, sí que lo son las conclusiones. Por lo tanto, en esta Tesis solo se van a exponer los resultados obtenidos para uno de ellos.

### Medida de la curva de extinción de Ni-63

Se llevan a cabo las medidas de los viales anteriores preparados con Ni-63 en el equipo CLQ, empleando el protocolo de H-3, como ya se ha comentado, y considerando que la señal del Ni-63 aparece en las ventanas de recuento de los canales entre 20 y 420. Este intervalo de canales se define una vez medidas las muestras anteriores y observando cuál es la extensión de los distintos espectros, las ventanas de recuento, que aparece motivada por los distintos grados de extinción. También se miden las correspondientes muestras blanco. Los espectros así obtenidos, aparecen reflejados en las Figuras 32 y 33.

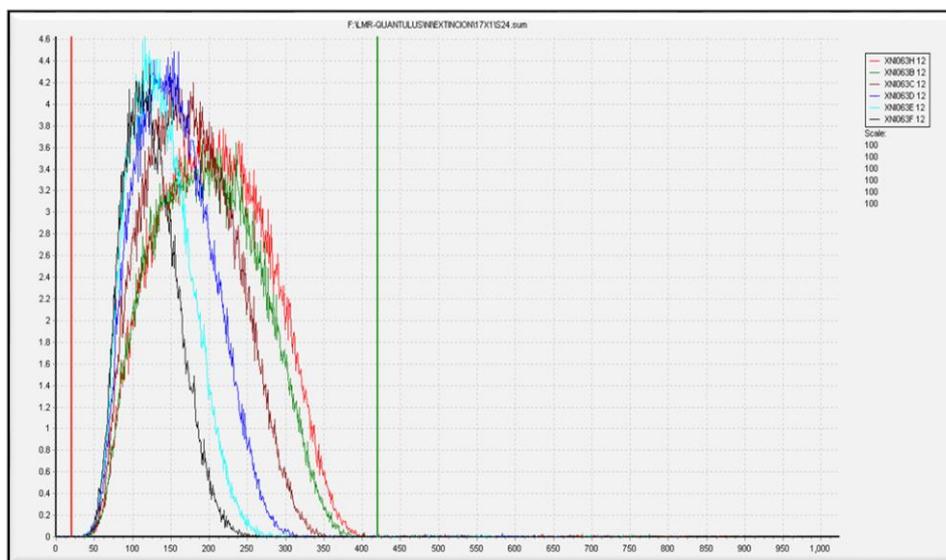


Figura.- 32 Espectro de las muestras de calibración (XNI063H, XNI063B, XNI063C, XNI063D, XNI063E y XNI063F).

En la figura 32 aparecen los espectros de las muestras de calibración, representados con distintos colores: en rojo XNI063H, verde XNI063B, marrón XNI063C, azul oscuro XNI063D, azul claro XNI063E y negro XNI063F.

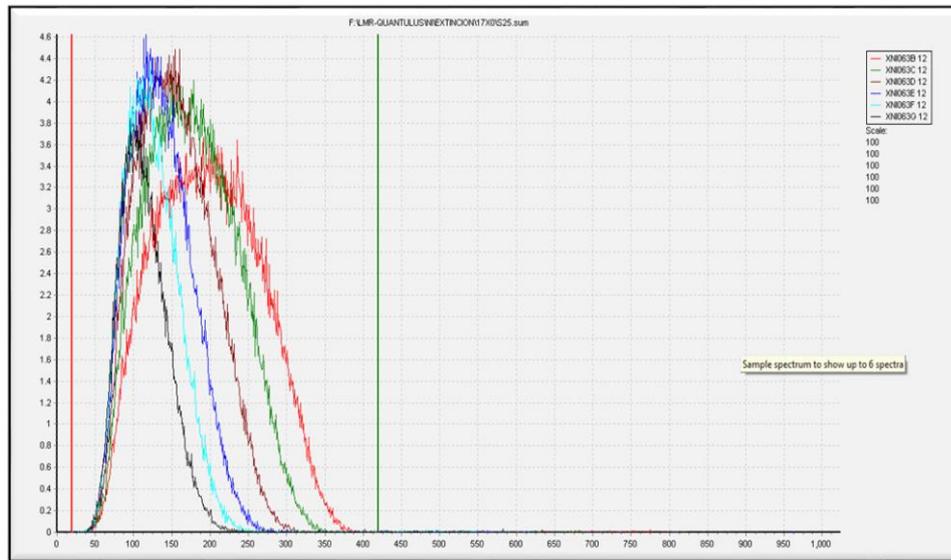


Figura.- 33 Espectro de las muestras de calibración XNI063B, XNI063C, XNI063D, XNI063E, XNI063F y XNI063G.

Esta vez, en la figura 33, aparece en rojo el espectro de la muestra XNI063B, en verde XNI063C, en marrón XNI063D, en azul oscuro XNI063E, en azul claro XNI063F y en negro el de la muestra XNI063G.

A la vista de los espectros, las ventanas de recuento seleccionadas van desde el canal 20 al canal 420 para la medida de Ni-63 en este equipo CLQ.

A partir de los recuentos obtenidos, se calculan las eficiencias de detección,  $\varepsilon$ , para cada vial, a partir de las siguiente expresión (5):

$$\varepsilon = \frac{R_m - R_0}{A} \tag{5}$$

Donde:

$\varepsilon$  es la eficiencia de detección, en tanto por uno, obtenida en la medida de cada muestra.

A es la actividad de Ni-63 añadida a cada vial al inicio de su medida que se corresponde con la valores que aparecen en la Tabla 22 actualizados al inicio de la fecha de medida.

$R_m$  es la tasa de recuento de la muestra medida,

$R_0$  es la tasa de recuento de la muestra blanco,

Y, la incertidumbre combinada de esta eficiencia resulta ser:

$$u_{\varepsilon}^2 = \frac{1}{A^2} \cdot \left( \frac{R_m}{t} + \frac{R_0}{t_0} \right) + \varepsilon^2 \cdot \frac{u_A^2}{A^2} \quad (6)$$

Donde  $t$  es el tiempo de recuento del patrón y  $t_0$  es el tiempo de recuento de la muestra blanco.

Las medidas han sido realizadas empleando 3 ciclos de medida de 60 minutos cada uno. Este tiempo de recuento ha sido calculado para que, dada la actividad presente en los patrones y la eficiencia esperada, la incertidumbre relativa de recuento sea menor del 0,5 %, aproximadamente.

Los resultados experimentales obtenidos para cada patrón, es decir, los valores proporcionados por el equipo para el parámetro SQP de cada patrón junto con su incertidumbre, las tasas de recuento netas,  $R = R_m - R_0$ , en cuentas por minuto (cpm), con sus incertidumbres, y las eficiencias de detección medidas y sus correspondientes incertidumbres, obtenidas a partir de las expresiones anteriores (5) y (6) aparecen reflejados en la Tabla 23, ordenados en función de la cantidad creciente de nitrometano ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ) en cada vial.

Muestra	SQP	$u_{(SQP)}$	R	$u_R$	$\epsilon$	$u_\epsilon$
XNI063H	788,40	1,42	737,99	1,99	0,7695	0,0021
XNI063B	770,70	1,62	669,70	1,94	0,7519	0,0022
XNI063C	726,45	1,53	653,43	1,89	0,6865	0,0020
XNI063D	673,34	1,28	567,34	1,76	0,6069	0,0019
XNI063E	617,67	1,48	461,49	1,62	0,4926	0,0017
XNI063F	575,14	1,50	371,52	1,45	0,3911	0,0015
XNI063G	532,54	1,54	278,85	1,25	0,3010	0,0013

*Tabla.- 23 SQP, tasa de recuento netas R (en cpm) y eficiencias obtenidas (en tanto por uno) con sus incertidumbres, con  $k=1$  para el Ni-63.*

A continuación, con los valores experimentales de eficiencias de detección así obtenidos y los del parámetro SQP, proporcionados por el equipo, se ha obtenido la curva de extinción empleando un ajuste polinómico de segundo grado, mediante el software QUENCH [60].

Este software calcula curvas de extinción mediante el ajuste de los valores experimentales del parámetro de la extinción y la eficiencia de detección, teniendo en cuenta las incertidumbres de ambos y también la incertidumbre de la actividad de Ni-63 añadida a cada patrón. Dado que a cada patrón le corresponde un valor de incertidumbre relativa de la actividad añadida y este software solo admite un valor, de entre los valores se ha elegido el valor máximo 1,04 %. Asimismo, el software calcula las incertidumbres finales de cualquier eficiencia derivada del uso de dicha curva de extinción, mediante el uso de la técnica de Monte Carlo. Los calcula asimismo mediante la ley de propagación de varianzas, incluyendo los términos de covarianzas. En la práctica ambos métodos dan idénticos resultados.

El software finalmente proporciona 100 valores de la eficiencia de detección (que denotaremos como la eficiencia quench), derivados de la curva de extinción, entre el

mínimo y máximo valor de los SQP experimentales introducidos, así como las incertidumbres estándar absolutas de esos 100 valores.

La curva de extinción obtenida, para el equipo utilizado, usando el software QUENCH, es la siguiente:

$$E_Q = -1,74735709 + 0,00517941 * SQP - 0,00000252 * SQP^2 \quad (7)$$

Donde  $E_Q$ , es el símbolo utilizado para referirnos a la eficiencia quench o eficiencia obtenida por ajuste numérico a partir de los valores de SQP. El rango de validez de dicha curva es el de los valores experimentales de SQP que van desde 532,54 hasta 788,40 en el equipo CLQ.

El ajuste obtenido se observa en la Figura 34, donde en el eje de ordenadas están los valores del parámetro SQP y en el de abscisas las eficiencias quench.

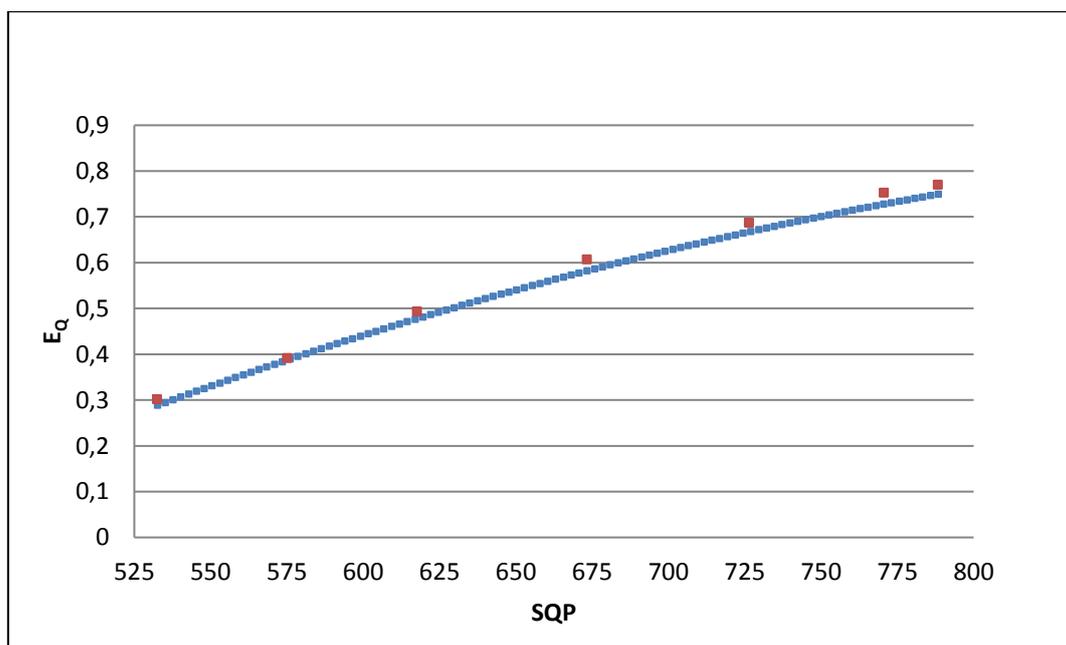


Figura.- 34 Ajuste de la eficacia quench,  $E_Q$ , (en azul y los valores experimentales en rojo), en tanto por uno, vs SQP.

Como se ha comentado, el software QUENCH también calcula las incertidumbres absolutas de los 100 valores de la curva, valores que se presentan en la Figura 35, donde también aparece su función de ajuste y el valor  $R^2$  de su ajuste, que resulta ser de 0,992; es

decir, un muy buen ajuste. Este ajuste nos permite conocer la incertidumbre absoluta de la eficiencia quench, con el factor de cobertura  $k=1$ , de cualquier punto de la curva.

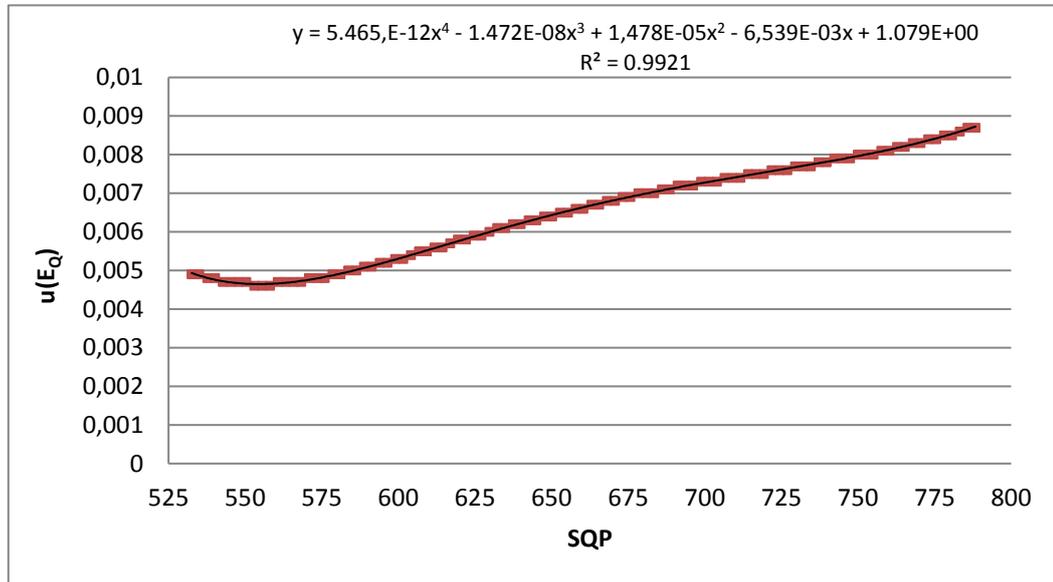


Figura.- 35 Incertidumbre absoluta de la eficiencia Quench,  $E_Q$ , frente al valor de SQP.

Los valores obtenidos de eficiencias de detección a partir del ajuste numérico de la ecuación (7), se pueden comparar con los valores experimentales. Este conjunto de valores, junto con sus respectivas incertidumbres (con factor de cobertura  $k=1$ ), y la diferencia relativa entre ambos, se presenta en la siguiente Tabla 24.

Muestra	$\varepsilon$	$u_{\varepsilon}$	$E_Q$	$u_{E_Q}$	Diferencia relativa (%)
XNI063H	0,7695	0,0021	0,7697	0,0088	0,03
XNI063B	0,7519	0,0022	0,7476	0,0083	-0,57
XNI063C	0,6865	0,0020	0,6853	0,0076	-0,17
XNI063D	0,6069	0,0019	0,5976	0,0069	-1,52
XNI063E	0,4926	0,0017	0,4904	0,0057	-0,46
XNI063F	0,3911	0,0015	0,3979	0,0048	1,75
XNI063G	0,3010	0,0013	0,2962	0,0049	-1,59

Tabla.- 24 Eficiencias de detección experimentales ( $\varepsilon$ ) y eficiencias quench,  $E_Q$ , (tanto por un); sus incertidumbres ( $k=1$ ) y la diferencia relativa entre las eficiencias (%).

Como se puede observar en la Tabla 24, el ajuste numérico es bueno, ya que las diferencias relativas entre los valores de eficiencia de detección obtenidos experimentalmente y los obtenidos a partir de la curva de extinción son muy pequeñas. La máxima diferencia relativa es de 1,75 %. En cuanto a las incertidumbres de las eficiencias, estas son ligeramente superiores si utilizamos la curva de extinción, lógicamente, pero se mantienen siempre dentro de valores muy pequeños, que solo en el peor de los casos considerados, el de más alta extinción, alcanza el 2%.

### 3.5.1.5.2.- Calibración de Fe-55. Curva de extinción de Fe-55

Para la realización de esta calibración, se ha seguido el mismo procedimiento que para el caso del Ni-63, así es que en este apartado tan solo se detallan los aspectos específicos referentes al hecho de que se trata de diferentes radionucleidos, con diferentes características no solo químicas, sino también de extinción, que se detallan a continuación y que conducen a resultados, lógicamente, diferentes.

#### Preparación de las muestras de calibración

Para la preparación de los patrones para llevar a cabo la curva de extinción del Fe-55 se requiere de una disolución de Fe-55 de actividad conocida. Para su preparación se ha partido de una disolución de Fe-55, suministrada por el PTB, de actividad certificada [59], a partir de la cual se han realizado disoluciones secundarias, siempre por pesada. La concentración de actividad de la disolución Fe-55 utilizada en este trabajo es de 1828,33 Bq/ml con una incertidumbre de 27,82 Bq/ml.

En este caso, se han preparado 13 viales de polietileno de 20 ml a los cuales se les ha añadido cantidades crecientes de FeCl<sub>3</sub> que van desde 2,5 mg a 100 mg, 200 µl de disolución patrón preparada de Fe-55, 3 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1M y 17 ml de coctel de centelleo UGLLT de PerkinElmer. Como puede leerse, esta vez el agente extintor elegido no ha sido nitrometano o tetracloruro de carbono, sino el propio color de del hierro a través de la introducción de cantidades creciente de FeCl<sub>3</sub>. Ello es debido a que en este caso se comprobó que la mayor fuente de extinción es el propio color del hierro en la muestra, como se mostrará más adelante.

La adición del patrón de Fe-55 a los viales de las distintas muestras de calibración se ha llevado a cabo mediante pesada, teniendo en cuenta que la densidad del patrón es de 1,03 g·ml<sup>-1</sup> y aplicando las correspondientes correcciones por densidad. Las cantidades en masa y actividades de Fe-55 añadidas a cada muestra, referenciadas al momento de su recuento, junto con las incertidumbres combinadas asociadas, se pueden observar en la Tabla 25.

Para la determinación de la incertidumbre combinada asociada a la actividad de Fe-55 añadida a cada vial se ha usado la expresión (4), como en el caso de Ni-63.

Muestra	ClFe <sub>3</sub> (mg)	Fe-55 (mg)	A (Bq)	u <sub>A</sub> (Bq)
XFE064A	2,5	192,9	354,2460	5,4000
XFE064B	60,0	193,4	355,1375	5,4135
XFE064C	25,0	191,1	350,8587	5,3485
XFE064D	12,5	193,6	355,4940	5,4189
XFE064E	37,5	196,1	360,1293	5,4894
XFE064F	100,0	191,4	351,3935	5,3566
XFE064G	75,0	192,2	352,9981	5,3810
XFE064H	92,5	191,3	351,2153	5,3539
XFE064I	87,5	192,3	353,1764	5,3837
XFE064J	77,5	195,3	358,7031	5,4677
XFE064K	82,5	192,9	354,2460	5,4000
XFE064L	90,0	193,4	355,1375	5,4135
XFE064M	85,0	190,6	349,9673	5,3349

Tabla.- 25 Características de las muestras de calibración para la obtención de la curva de extinción de Fe-55; incertidumbre con  $k=1$ .

### Medida de la curva de extinción de Fe-55

Se llevan a cabo las medidas de los viales anteriores preparados con Fe-55 en el equipo, empleando el protocolo de H-3, como ya se ha comentado, y considerando que la señal del Fe-55 aparece en los ventanas de recuento correspondiente a los canales entre 25 y 225. Este intervalo de canales se define una vez medidas las muestras anteriores y observando cuál es la extensión de los distintos espectros de las medidas de las muestras, que aparece motivada por los distintos grados de extinción. También se miden las correspondientes muestras blanco. Los espectros así obtenidos, aparecen reflejados en las Figuras 36, 37 y 38.

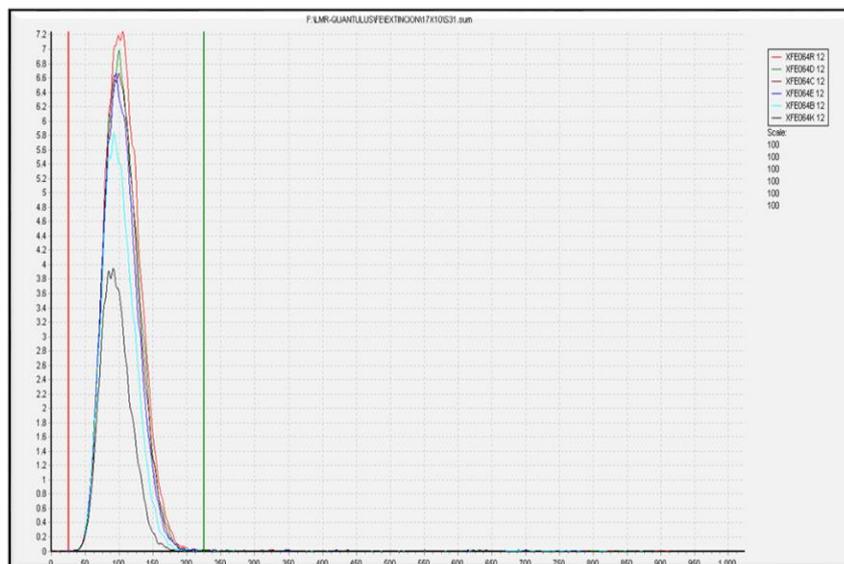


Figura.- 36 Espectros de las muestras de calibración XFE064A, XFE064D, XFE064C, XFE064E, XFE064B y XFE064K).

En la figura 36, en rojo el espectro de la muestra XFE064A, en verde XFE064D, en marrón XFE064C, en azul oscuro XFE064E, en azul claro XFE064B y en negro la muestra XFE064K.

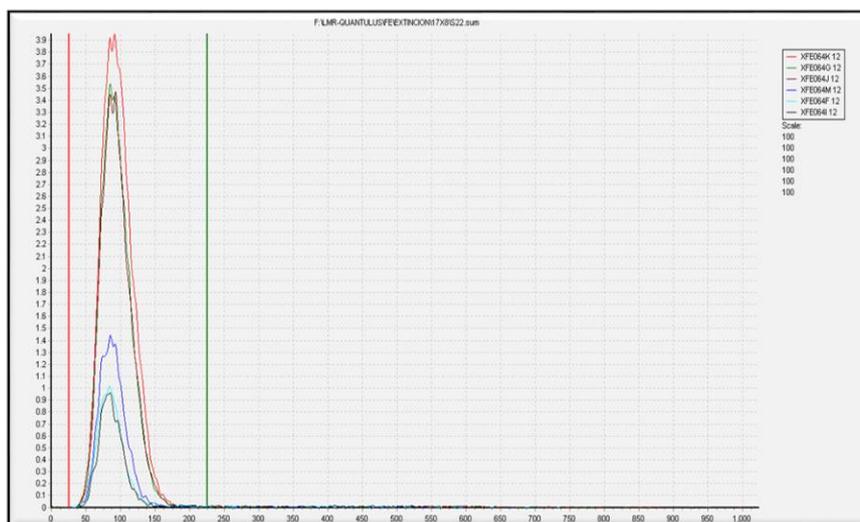


Figura.- 37 Espectros de las muestras de calibración XFE064K, XFE064G, XFE064J, XFE064M, XFE064E, XFE064F y XFE064I.

Esta vez en rojo la muestra XFE064K, en verde XFE064G, en marrón XFE064J, en azul oscuro XFE064M, en azul claro XFE064F y en negro la muestra XFE064I.

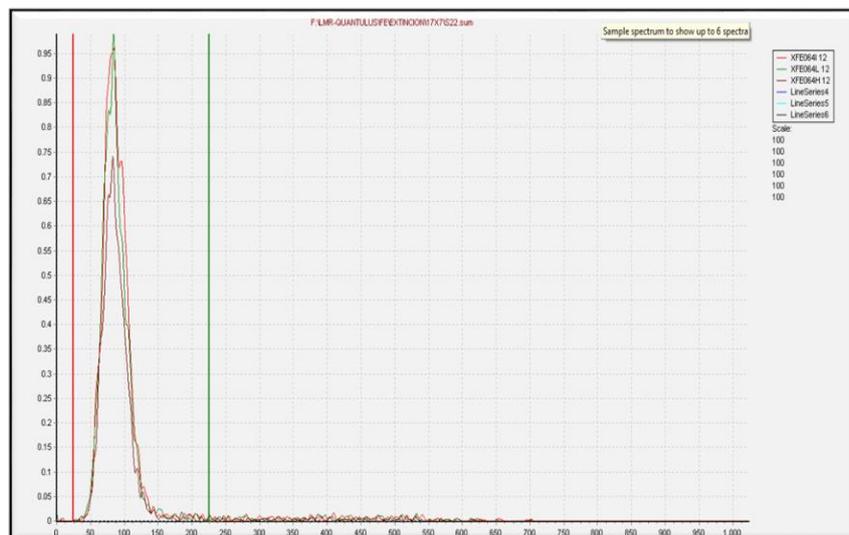


Figura.- 38 Espectros de las muestras de calibración XFE064I, XFE064L y XFE064H.

En la figura 38 se representa en rojo la muestra XFE064I, en verde XFE064L y en marrón el XFE064H.

A partir de los recuentos obtenidos, se calculan las correspondientes eficiencias de detección,  $\epsilon$ , para cada muestra, y sus incertidumbres asociadas, a partir de las expresiones (5) y (6). A la vista de los espectros (ver figuras 36, 37 y 38), las ventanas de recuento seleccionadas para la medida de Fe-55 en el equipo CLQ son desde los canales 25 a 225.

En este caso, las medidas se han realizado empleando 3 ciclos de 30 minutos cada uno. El tiempo de recuento ha sido calculado para que, dada la actividad presente en los viales y la eficiencia de detección esperada, la incertidumbre relativa de recuento sea menor del 0,5 %, aproximadamente. Ahora bien, en ocasiones, por registrarse bajas de recuento, los viales se han medido más tiempo, concretamente 3 ciclos de 120 minutos cada uno, para que la incertidumbre relativa del recuento se mantuviera en el entorno del 0,5 %.

Los resultados experimentales obtenidos para cada muestra, es decir, los valores proporcionados por el equipo para la SQP de la muestra y su incertidumbre, las tasas de recuento netas (R), en cpm, con su incertidumbre, y las eficiencias de detección y su incertidumbre, obtenidas a partir de las expresiones(5) y (6), aparecen reflejados en la Tabla 26, ordenados en función de la cantidad creciente de hierro en cada muestra de calibración.

Muestra	SQP	$u_{SQP}$	R	$u_R$	$\epsilon$	$u_\epsilon$
XFE064A	771,23	0,20	466,03	0,0049	0,404	0,0020
XFE064D	761,33	0,17	426,17	0,0051	0,370	0,0019
XFE064C	759,51	0,18	416,35	0,0052	0,366	0,0019
XFE064E	749,66	0,22	396,26	0,0053	0,34	0,0018
XFE064B	728,48	0,18	329,74	0,0058	0,285	0,0017
XFE064K	692,45	0,20	212,92	0,0072	0,197	0,0014
XFE064G	676,85	0,22	176,11	0,0079	0,162	0,0013
XFE064J	673,91	0,19	174,01	0,0080	0,158	0,0013
XFE064M	590,88	0,24	64,38	0,0131	0,061	0,0008
XFE064F	560,35	0,35	43,22	0,0160	0,040	0,0006
XFE064I	552,51	0,32	39,12	0,0169	0,036	0,0006
XFE064L	542,76	0,34	36,18	0,0175	0,034	0,0006
XFE064H	527,76	0,32	28,09	0,0199	0,026	0,0005

*Tabla.- 26 SQP, tasa de recuento netas R (en cpm) y eficiencias obtenidas (en tanto por uno) con sus incertidumbres ( $k=1$ ) para el Fe-55.*

A continuación, con los valores experimentales de eficiencias de detección así obtenidos y los del parámetro SQP, proporcionados por el equipo, se ha obtenido la curva de extinción empleando un ajuste polinómico de segundo grado mediante el software QUENCH [60]. En este caso se ha considerado un valor para la incertidumbre de la actividad de 1,52 %.

El software QUENCH finalmente proporciona 100 valores de la eficiencia (que consideraremos como la eficiencia quench), derivados de la curva de extinción, entre el mínimo y máximo valor de los SQP experimentales introducidos, así como las incertidumbres estándar absolutas de esos 100 valores.

La curva de extinción obtenida a través del software QUENCH, para el equipo CLQ en el caso de la medida de Fe-55, es la siguiente:

$$E_Q = 1.66657438 - 0.00625912 * SQP + 0.00000598 * SQP^2 \quad (8)$$

El rango de validez es el de los valores experimentales de SQP, esto es desde 527,76 hasta 771,23.

El ajuste obtenido se observa en la Figura 39, donde en el eje de ordenadas están los SQP y en el de abscisas las eficiencias quench.

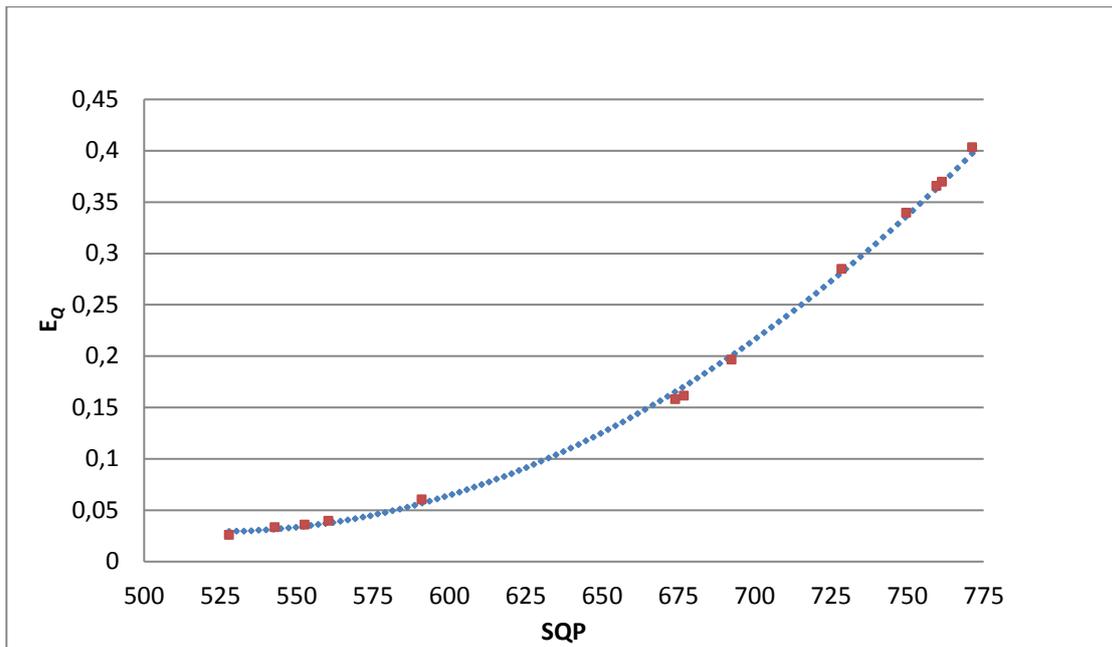


Figura.- 39 Ajuste de la eficiencia quench,  $E_Q$ , (en azul y los valores experimentales en rojo), en tanto por uno, vs SQP.

Como se ha comentado anteriormente, este software también calcula las incertidumbres absolutas de los 100 valores de la curva que se presentan en la Figura 40, donde también aparece su función de ajuste y su  $R^2$ , que resulta ser de 0,9993; es decir, un muy buen ajuste. Este ajuste nos permite conocer la incertidumbre absoluta de la eficiencia quench, con  $k=1$ , en cualquier punto de la curva.

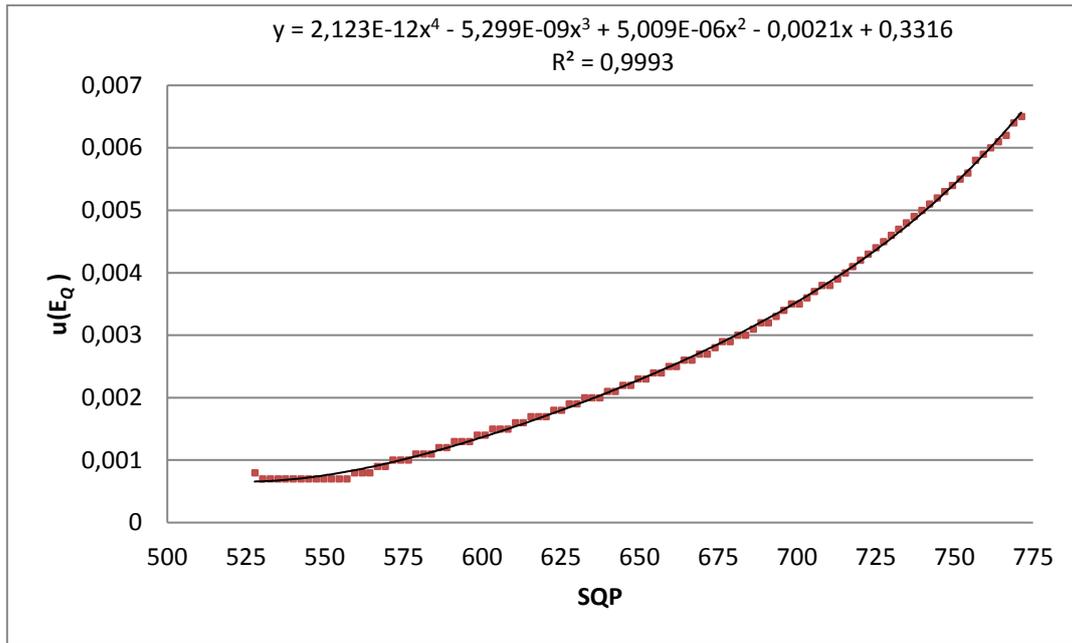


Figura.- 40 Incertidumbre absoluta de la eficiencia quench,  $E_Q$ , ( $k=1$ ) vs  $u(E_Q)$ .

Con objeto de valorar con más detalle la bondad del ajuste numérico, los valores obtenidos de las eficiencias de detección a partir de la ecuación (8) se pueden comparar con los obtenidos a partir de los valores experimentales. Ambos valores, junto con sus incertidumbres con un factor de cobertura  $k=1$ , y la diferencia relativa entre ambos valores, se presenta en la siguiente Tabla 27.

Muestra	$\varepsilon$	$u_{\varepsilon}$	$E_Q$	$u_{E_Q}$	Diferencia relativa (%)
XFE064A	0,4035	0,0020	0,3962	0,0066	-1,81
XFE064D	0,3698	0,0019	0,3675	0,0060	-0,62
XFE064C	0,3658	0,0019	0,3623	0,0059	-0,94
XFE064E	0,3396	0,0018	0,3351	0,0054	-1,34
XFE064B	0,285	0,0017	0,2804	0,0045	-1,61
XFE064K	0,1966	0,0014	0,1998	0,0033	1,62
XFE064G	0,1616	0,0013	0,1697	0,0029	4,99
XFE064J	0,158	0,0013	0,1643	0,0028	4,00
XFE064M	0,0605	0,0008	0,056	0,0012	-7,38
XFE064F	0,0398	0,0006	0,0369	0,0008	-7,20
XFE064I	0,036	0,0006	0,0338	0,0008	-6,06
XFE064L	0,0335	0,0006	0,031	0,0007	-7,44
XFE064H	0,026	0,0005	0,0289	0,0007	11,06

Tabla.- 27 Eficiencias de detección experimentales ( $\varepsilon$ ) y quench ( $E_Q$ ) y sus incertidumbres ( $k=1$ ). Diferencia relativa entre las eficiencias (%).

Como se puede observar en la Tabla 27, el ajuste numérico de la ecuación (8) es bueno, las diferencias relativas entre los valores de eficiencia obtenidos experimentalmente y los obtenidos a partir de la curva de extinción son muy pequeñas. Las mayores diferencias relativas se observan a mayores extinciones (menores valores del parámetro SQP). La máxima diferencia relativa es de 11,06 %, que se da en el caso del menor de los SQP y , por lo tanto, de máxima extinción. Este tipo de extinción tan alta es muy difícil de conseguir si se sigue correctamente el procedimiento descrito porque con la adición de  $H_3PO_4$  como se ha expuesto en el apartado 3.3.1.- "Ítems a optimizar" se rebaja notablemente el aumento de la extinción por color. En cuanto a las incertidumbres de las eficiencias de detección, lógicamente son superiores si utilizamos la curva de extinción, pero siempre dentro de ser

---

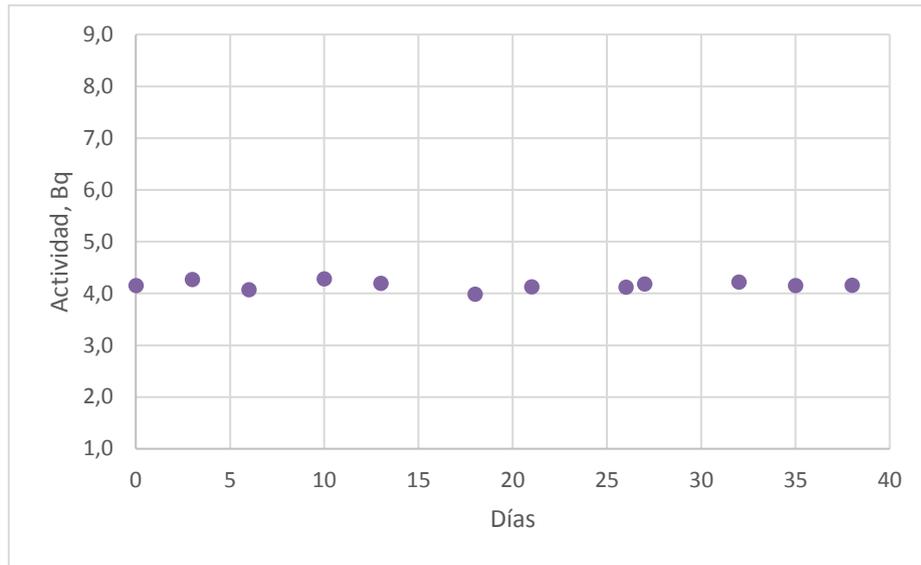
valores muy pequeños, que en ninguno de los casos considerados, ni en el de más alta extinción, alcanza el 3 %.

#### **3.5.1.6.- Validación de las curvas de extinción.**

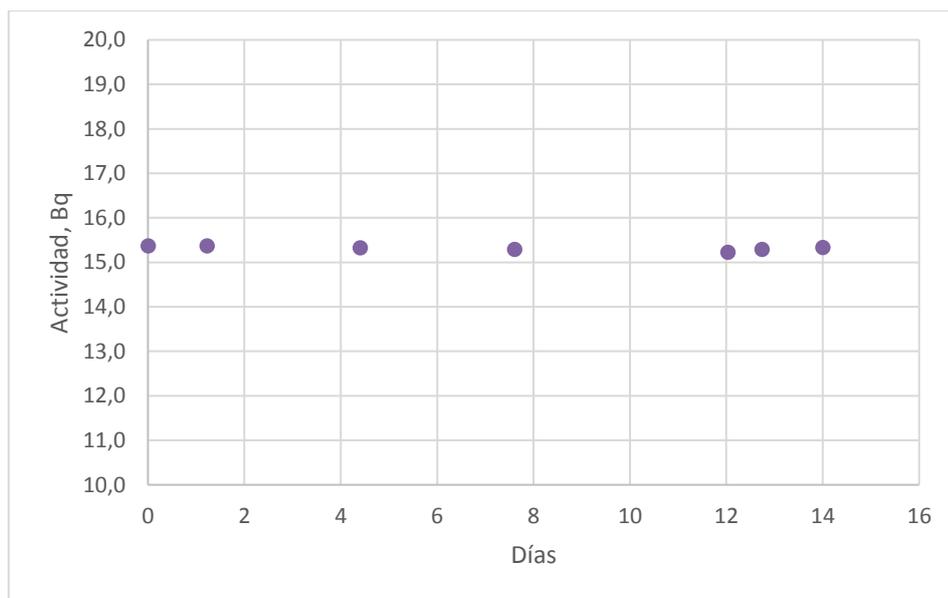
Las muestras medidas para analizar su estabilidad a lo largo del tiempo, y cuyos resultados se presentan en el apartado 3.3.1.- "Ítems a optimizar", de mejora de estabilidad de las muestras de este documento, Tablas 8 y 9, sirven también para comprobar la bondad de las dos curvas de extinción propuestas.

Para ello, y partiendo de los resultados presentados en dichas Tablas sobre una muestra test, se analiza qué eficiencia de detección le correspondería a cada medida en función de su SQP, y aplicando esa eficiencia y el recuento obtenido en cada medida, se pueden evaluar la actividad que presenta la muestra test en cada una de sus medidas, es decir, la actividad que obtendríamos de cada medida en función del tiempo transcurrido entre la preparación de la muestra y su medida.

En las Figuras 41 y 42 se pueden observar los resultados obtenidos, tanto para el Fe-55 como para el Ni-63, respectivamente. En dichas figuras puede comprobarse que el uso de la curva de extinción resulta eficaz, ya que la actividad obtenida en ambos casos no disminuye con el tiempo. Esto es, a pesar de trabajar con muestras fuertemente inestables (como puede ser el caso del Fe-55), la curva de extinción correspondiente es capaz de corregir esta inestabilidad, de manera que los resultados de concentración de actividad que se obtengan van a ser, en cualquier caso, fiables, independientemente del instante en el que se midan.



*Figura.- 41 Evolución de la actividad medida de Fe-55 en una muestra test con los días transcurridos entre su preparación y medida .*



*Figura.- 42 Evolución de la actividad medida de Ni-63 en una muestra test con los días transcurridos entre su preparación y medida.*

---

## Capítulo 4.- MÉTODO PROPUESTO

### 4.1.- Matrices

Las matrices objeto de ensayo en este trabajo han sido suelos, sedimentos, aguas, vegetales, alimentos, leche y filtros de captación atmosférica.

### 4.2.- Reactivos, material y equipos

#### 4.2.1.- Reactivos para la preparación de las muestras

- $\text{HNO}_3$  65% PA-ISO.
- HF 48%.
- $\text{H}_2\text{O}_2$  110 vols.
- $\text{NH}_3\text{OH}$  25 % PA.
- Éter diisopropílico ACS.
- HCl 37 % PA-ISO.
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 % ACS.
- $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$  ACS (citrato amónico).
- $\text{FeCl}_3$  30 % QP.
- $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  PA.
- $\text{CH}_3\text{C:NOHC:NOHCH}_3$  RA (dimetilglioxima).
- $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (etanol).
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 M: se toman 3,4 ml de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85% y se diluyen a 50 ml de agua destilada.

- 
- Citrato amónico 1 M: se pesan 5,65 g y se disuelven en 25 ml de agua destilada.
  - Citrato amónico 0,2 M: se pesan 12,5 g y se disuelven en 250 ml de agua destilada.
  - HCl 9 M: se toman 745 ml de HCl 37 % y se diluyen a 1000 ml de agua destilada.
  - HCl 8 M: se toman 662 ml de HCl 37 % y se diluyen a 1000 ml de agua destilada.
  - HCl 1 M: se toman 13 ml de HCl 8 M y se diluyen a 100 ml de agua destilada.
  - HCl 0,5 M: se toman 63 ml de HCl 37 % 8 M y se diluyen a 1000 ml de agua destilada.
  - HNO<sub>3</sub> 3 M: se toman 20 ml de HNO<sub>3</sub> 65 % y se diluyen a 100 ml de agua destilada.
  - Cóctel para centelleo líquido Ultima Gold LLT “PerkinElmer”.
  - Portador de níquel: se toman 0,41 g de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y se disuelven en 100 ml de agua destilada.
  - Portador de hierro: se toman 8,5 g de FeCl<sub>3</sub> y se disuelven en 100 ml de agua destilada.
  - Resina específica para la separación de níquel suministrada por *Triskem* “Ni-Resin<sup>®</sup>”.
  - Resina de intercambio aniónico AG-1X8 forma cloruro 100-200 mesh.
  - Disolución de dimetilglioxima al 1 % (1 g de dimetilglioxima en 100 ml de etanol).

#### 4.2.2.- Material y equipos

- Material de uso común en el laboratorio.
- Columnas de intercambio iónico de 15 mm de diámetro interno y 200 mm de longitud.
- Embudo de decantación de 50 ml.
- Crisol de porcelana.
- Crisol de zirconio.
- Viales para centelleo líquido de polietileno de baja difusión antiestáticos de 20 ml.
- Molino de bolas planetario, modelo S100 de la marca Resch.
- Placa calefactora rectangular hasta 400°C, modelo Combiplac, marca Selecta.
- Estufa con circulación de aire forzado hasta 250°C, modelo Digitronic, marca Selecta.
- Horno 1200°C, modelo 12 PR/400 ,serie 8B, marca Hobersal.
- pHmetro con electrodo combinado, modelo Five Easy, de la marca Mettler Toledo.
- Balanza analítica de 220 g de capacidad y 0,1 mg de legibilidad, modelo ME205, de la marca Mettler Toledo.
- Sistema de preparación de muestras asistido por microondas 1400 W, modelo 3000, de la marca Anton Paar.
- Digestor de alta presión: Digestor de alta presión 350°C 130 bar, modelo HPA-S, de la marca Anton Paar.

- Equipo de absorción atómica, modelo AAnalyst 220, de la marca PerkinElmer.
- Espectrómetro de centelleo líquido de ultra bajo fondo, modelo Quantulus 1220, de la marca PerkinElmer.

### **4.3.- Pre-tratamiento**

Como se ha comentado en el apartado 3.3.1.- “Ítems a optimizar”, el propósito final en el pre-tratamiento de las muestras es conseguir una disolución total de las mismas, es por ello que en función del tipo de muestra el pre-tratamiento varía. Debido a la no volatilidad tanto del hierro como del níquel, el secado o calcinado de las muestras no presenta ninguna problemática en cuanto al pre-tratamiento de las mismas.

A continuación se van a describir los distintos pasos llevados a cabo en función del tipo de muestra.

En el caso de muestras líquidas, el volumen estándar a tratar es de 400 ml. En el caso de muestras sólidas se toman de forma rutinaria entre 1 y 2 gramos de masa seca, que puede corresponder a una masa mucho mayor la que se toma en fresco de materiales como, por ejemplo, biota, y en el caso de filtros, se mide entero de ser posible.

#### **Muestras acuosas:**

Las muestras acuosas no requieren de un pre-tratamiento debido a la que los elementos objeto de análisis se encuentran ya en disolución.

#### **Suelos y muestras inorgánicas:**

Una consideración importante es saber si los resultados son requeridos en peso seco o peso bruto de la muestra, ya que ello condiciona los datos que deben de registrarse respecto a las relaciones peso seco / peso bruto [61]. En todo caso, el pre-tratamiento de la muestra arranca con el secado de ésta que se realizará a una temperatura de  $105 \pm 5$  °C. Debe verificarse la constancia en el peso final de la muestra. Posteriormente, y con ayuda de un molino de bolas, la muestra debe triturarse para que el tamaño mayoritario de grano

final sea como máximo de 0,5 mm. El paso final será la calcinación de la muestra, que se llevará a una temperatura de 600 °C durante al menos 8 horas. En cualquier caso, tras la calcinación la muestra debe de tener un color homogéneo y no tener manchas o puntos de color negro, lo que delataría la presencia de materia orgánica en estado carbonoso aún no destruida [61].

El siguiente paso consistirá en la disolución de la muestra tomando una alícuota sobre la que se llevará a cabo una disgregación básica o en su caso una digestión en microondas. En el caso de una disgregación básica se añaden en un crisol de zirconio entre 1 y 2 gramos de muestra y 15 gramos de NaOH. Se coloca en horno por 20 minutos a una temperatura de 900 °C. Una vez fría, la muestra en el crisol se disuelve con ayuda de agua caliente y HNO<sub>3</sub> 1 M. Posteriormente se diluye en un matraz y la muestra estaría lista para su posterior separación. Para muestras de características conocidas que puedan ser disueltas usando una digestión acida, se recomienda el uso del microondas; en este caso se añaden del orden de 0,75 gramos de muestra por reactor y se añaden 7 ml de HNO<sub>3</sub> 65%, 3,5 ml de HCl 37%, 3 ml de HF 48% y 2 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 110 vols.

#### **Leche, vegetales y alimentos:**

De nuevo, con este tipo de muestras, es importante saber en qué unidades se requiere la información referente a la actividad de la muestra, si en peso seco o en peso fresco, ya que ello condiciona los datos que deben de registrarse respecto a las relaciones peso seco / peso fresco. En el caso de estas muestras, debido a la complejidad de su composición y a la presencia de abundante materia orgánica, la calcinación a 600 °C es el método empleado para la eliminación de la materia orgánica que es destruida completamente evitando así el uso de grandes cantidades de reactivo en la digestión húmeda. La muestra es calcinada durante al menos 8 horas. Después de calcinar la muestra se disuelve en HNO<sub>3</sub> 1 M. Posteriormente se diluye en un matraz y la muestra estaría lista para su posterior separación.

#### **Filtros de aerosoles:**

Los filtros de aerosoles son calcinados a 600 °C. En caso de aparición de residuo insoluble éste se trata con ácido fluorhídrico en crisol de teflón y posterior adición de ácido

nítrico. Posteriormente se evapora a sequedad para eliminar el exceso de ácido fluorhídrico y se disuelve en HNO<sub>3</sub> 1 M. La muestra estaría lista para su posterior separación.

**Muestras combustibles:**

Para tratar las muestras combustibles utilizamos un digestor de alta presión. En cada tubo del equipo se introducen 0.1 g de petróleo y se añaden: 1,50 ml de HNO<sub>3</sub> (67 %), 0,75 ml de HCl (37 %) y 0,3 ml de HF (48 %). Las condiciones de funcionamiento de este aparato serían las siguientes: presión 100 bares, calentamiento rápido hasta 80 °C y rampa de 40 min hasta 150 °C, y, finalmente, rampa de 120 min hasta 260 °C (véanse la Figura 43 y la tabla 28 como ilustración de estas condiciones de operación) .

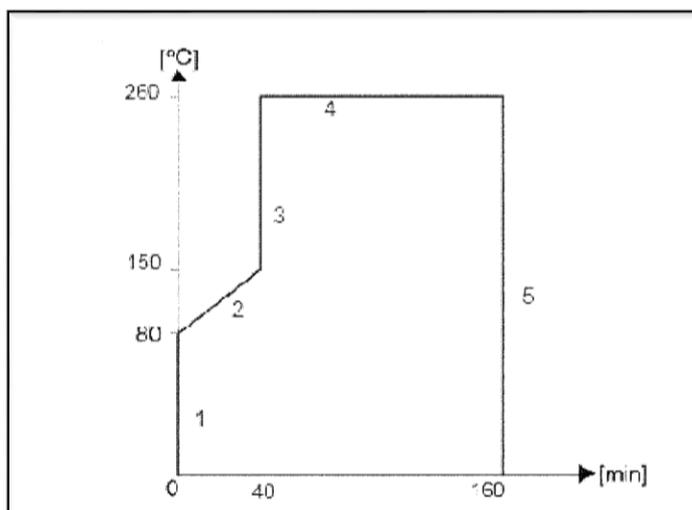


Figura.- 43 Esquema de las condiciones de operación del digestor de alta presión.

Segment (n)	<Segment Type>	<Target SP> [°C]	<Duration> [min]
1	Step	80	
2	Time	150	0:40:00
3	Step	260	
4	Dwell		2:00:00
5	End; EndType: Reset		

Tabla.- 28 Tabla de condiciones de operación de digestor de alta presión.

Posteriormente la muestra se evapora a sequedad en crisol de teflón para eliminar el exceso de ácido fluorhídrico y se disuelve en HNO<sub>3</sub> 1 M. La muestra estaría entonces lista para su posterior separación.

#### 4.4.- Separación Radioquímica

Una vez tenemos la muestra en disolución deberemos añadir los portadores de hierro y de níquel que nos permitirán determinar los rendimientos de las separaciones radioquímicas. Como se ha comentado en el apartado 3.3.1.- “Ítems a optimizar”, la adición de hierro no será necesaria en muestras en las que por su naturaleza ya contengan este elemento, como es el caso de sedimentos y suelos. Véase apartado 4.5.- “Cálculo del rendimiento de separación radioquímica por espectrometría de absorción atómica” de este documento.

A continuación, se aborda la separación radioquímica conjunta de hierro y níquel, llevando a cabo los siguientes pasos:

- a) Se adiciona 1 ml de dimetilglioxima.
- b) Se ajusta el pH a un valor de  $6,0 \pm 0,5$  con adición de amoníaco.
- c) Se mantiene en agitación durante una hora en caliente y se decanta el precipitado.
- d) Se filtra la muestra y el precipitado se disuelve en HCl 8 M.
- e) Se acondicionan 3,0 g de resina de intercambio aniónico AG-1X8 con 90 ml de HCl 8 M.
- f) Se pasa la muestra por la columna a una velocidad aproximada de  $0,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  y se recoge el eluato que contiene el níquel en un vaso de precipitados. El hierro queda retenido.
- g) Se añaden 50 ml de HCl 8 M y se recogen en el mismo vaso. A esta alícuota que contiene el níquel se le realiza una separación siguiendo en el paso “p”.
- h) Se lava la columna con 30 ml de HCl 8 M.

- 
- i) Se eluye el hierro con 100 ml de HCl 0,5 M.
  - j) La muestra eluida se evapora hasta casi sequedad y se disuelve en 10 ml de HCl 9 M.
  - k) Se realiza una primera extracción en embudo de decantación con la muestra y 10 ml de éter diisopropílico. El hierro pasa a la fase orgánica. A la fase acuosa se le realiza posteriormente una segunda extracción.
  - l) A la fase orgánica conteniendo el hierro se le añaden 10 ml de agua para extraer el hierro. Se recoge la fase acuosa que contiene el hierro.
  - m) A la fase acuosa de HCl 9 M se le hace una nueva extracción con 10 ml de éter diisopropílico, se descarta la fase acuosa y a la fase orgánica se le hace una nueva extracción del hierro con agua destilada. El hierro pasa a la fase acuosa, esta disolución se junta con la obtenida en el paso "k" y se evapora hasta casi sequedad.
  - n) A continuación, se adiciona agua destilada hasta 20 g, de los cuales se coge una alícuota de 1,5 g que se diluyen a 100 ml para determinar el rendimiento químico midiendo el hierro estable por absorción atómica.
  - o) El resto de la muestra se evapora a sequedad y se añaden 3 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 1 M y 17 ml de cóctel de centelleo Ultima Gold LLT. La muestra test estaría lista para ser medida en el equipo de centelleo líquido.
  - p) La muestra que contiene el níquel procedente del paso "g" es evaporada hasta sequedad y se redisuelve con 10 ml de HCl 1M.
  - q) Se añade 1 ml de citrato amónico 1 M y se ajusta la muestra a pH 8-9 con amoníaco.
  - r) Se pasa la muestra por una columna cromatográfica específica de níquel suministrada por Eichrom, "Ni-Resin®", previamente acondicionada con 5 ml de citrato amónico 0,2 M tamponado a pH 8-9.
  - s) Se lava la columna con 30 ml de citrato amónico 0,2 M.
  - t) A continuación se eluye el níquel con 6 ml de HNO<sub>3</sub> 3 M en un vaso previamente tarado y se adiciona agua destilada hasta 20 g, de los cuales se coge una alícuota de

2 g que se diluyen a 25 ml para determinar el rendimiento químico midiendo el níquel estable por absorción atómica.

- u) El resto de la muestra se evapora a sequedad y se añaden 3 ml de agua destilada y 17 ml de cóctel de centelleo Ultima Gold LLT. La muestra test estaría lista para ser medida por centelleo líquido.

#### **4.5.- Cálculo del rendimiento de separación radioquímica por espectrometría de absorción atómica**

Para llevar a cabo la determinación del rendimiento de la separación radioquímica es necesario la cuantificación del analito antes y después de dicha separación. Para ello se precisa de métodos instrumentales que nos permitan cuantificar éste de manera fiable y con límites de detección adecuados. En este trabajo se ha utilizado un equipo de Absorción Atómica, de la marca PerkinElmer, modelo AAnalyst 200, descrito en el apartado 2.4.2.- “Equipo de medida por absorción atómica” de esta Tesis.

Este equipo es sometido a diferentes tipos de mantenimiento. El de operación, consistente en la limpieza del equipo y vaciado del depósito de drenaje y se ejecuta semestralmente. El otro es un mantenimiento más exhaustivo realizado directamente por la empresa PerkinElmer, en el que se cambian los filtros, y se realizan limpiezas de la óptica, así como controles de estabilidad y de respuesta. Este último mantenimiento se lleva a cabo anualmente.

A continuación se expone el detalle de las determinaciones de rendimiento de la separación radioquímica para el caso del hierro y del níquel.

##### **4.5.1.- Determinación de rendimiento de la separación de hierro**

Una de las problemáticas encontradas en la determinación del rendimiento de separación del Fe-55 es la debida a la presencia del elemento hierro, de forma natural, en distintos tipos de matrices debido a su amplia distribución en la naturaleza, tal como se ha comentado en el apartado 2.3.1.- “Química del hierro”. Este sería el caso, por ejemplo, de suelos y sedimentos. Por una parte, el hierro estable se añade, en cantidad conocida, como

portador a la muestra y se usa el valor de esta cantidad añadida para determinar el rendimiento de la separación, a través de su determinación por absorción atómica. La presencia de éste en la muestra de forma natural se puede considerar una interferencia que nos conducirá a sobrestimar el rendimiento de la separación radioquímica y, por lo tanto, subestimar la actividad de la muestra. Por otra parte, si a una muestra ya rica en hierro estable se le añade más de éste, como portador, habrá un fuerte aumento del color en la muestra ya separada, y por lo tanto, un aumento de la extinción y su correspondiente disminución de la eficiencia. De aquí se desprenden dos efectos ambos indeseables y ya comentados: inestabilidad de la muestra test a lo largo del tiempo y aumento del límite de detección. Así es que resulta necesario determinar, antes de proceder a realizar la separación radioquímica, el contenido en hierro de cualquier muestra susceptible de contenerlo.

Consideramos despreciable la presencia de hierro en la muestra siempre que su valor sea inferior al 2% de la cantidad de portador de hierro a añadir; en nuestro caso añadimos 10 mg, por lo que cualquier valor inferior a 0,5 mg se consideraría despreciable. La elección de un valor de 10 mg de hierro es un compromiso entre considerar despreciable la concentración natural del hierro en la muestra y la de no incrementar en exceso la concentración de hierro en la muestra final, lo que conllevaría una disminución de la eficiencia de detección debido al aumento en la extinción de la muestra test final por el color de la misma.

En aguas de consumo el valor paramétrico de concentración de hierro es de 0,2 ppm [62] por lo que un análisis en aguas de consumo requeriría la adición de portador. En aguas subterráneas anaerobias se pueden encontrar concentraciones de hierro ferroso de varios miligramos por litro [63] por lo que se aconseja su cuantificación para, o bien complementar la adición de portador, o bien para omitir la adición del mismo.

Por lo tanto, la determinación por medio de técnicas analíticas, en nuestro caso espectrometría de absorción atómica, del hierro presente en las muestras, nos permite la elección de la adición, o no, de portador a las muestras. El cálculo del rendimiento de la separación química dependerá de la presencia de hierro en la muestra.

Para la determinación del contenido de hierro con el equipo de absorción atómica se requiere previamente llevar a cabo una curva de calibración. Para ello se preparan tres disoluciones a tres concentraciones dentro del rango de medida, en nuestro caso, de 2 ppm, 4 ppm y 6 ppm partiendo de un patrón certificado de hierro de 1000 ppm.

Una vez preparadas estas disoluciones se enciende el equipo de absorción atómica AAnalyst 200 de PerkinElmer. Después de configurarlo para la medida de hierro se lleva a cabo su calibración midiendo los patrones preparados con anterioridad. Posteriormente, introducimos el blanco y por último la muestra. Se realizan tres medidas en cada punto.

Para llevar a cabo el cálculo del rendimiento de la separación química es necesario conocer el contenido de hierro de la muestra. Cuando la muestra es líquida, éste se mide directamente con el equipo de absorción atómica. Si la concentración de hierro supera el valor más alto de la calibración, se realiza una dilución para ajustar su valor al rango de la calibración. Cuando tenemos una muestra sólida se toma una alícuota de la misma tras su disolución tal como se ha descrito en el apartado 4.3.- “Pre-tratamiento” y se realiza una primera dilución que se medirá por absorción atómica.

Al igual que en el caso de las muestras líquidas y si fuera necesario, debido a la existencia de un exceso de hierro, se hará una nueva dilución para ajustar su valor al rango de la calibración.

El equipo, a partir de la curva de calibración y la absorbancia obtenida de la muestra y siguiendo la ley de Lambert-Beer tal y como se describe en el apartado 2.4.2.- “Equipo de medida por absorción atómica” nos proporciona el valor de la concentración de hierro de la muestra. Como control, se introduce una muestra de concentración conocida que no sea una disolución utilizada en la realización de la curva de calibración. El valor obtenido deberá estar dentro de un margen del +/-5 % del valor real. De no ser así se prepararán nuevos patrones y se volverán a medir las muestras.

En el caso de que la medida de la muestra en este equipo superase la concentración máxima a la que se ha calibrado el equipo, se prepararía una dilución de la misma para que entre dentro del rango de concentración de trabajo.

#### **4.5.2.- Determinación de rendimiento de la separación de níquel**

Al ser el níquel un elemento no tan abundante en la naturaleza como el hierro, no se hace necesaria la determinación previa de este elemento para el cálculo del rendimiento, salvo en aquellas muestras que por su origen o composición conocida, sea necesario hacerlo. En nuestro caso añadimos 1 mg de níquel a la muestra como portador por lo que consideramos que la muestra debe contener menos de 0,02 mg de níquel por muestra, valor que no se supera en muestras medioambientales para las masas de muestra objeto de análisis.

Al igual que en el caso de la medida de hierro, para la determinación del níquel se requiere de la preparación de tres disoluciones de distintas concentraciones de níquel, disoluciones preparadas a partir de un patrón certificado de níquel de 1000 ppm.

Una vez preparadas estas disoluciones, se enciende el equipo de absorción atómica, después de configurarlo para la medida de níquel se lleva a cabo la calibración midiendo los patrones preparados con anterioridad. Posteriormente introducimos el blanco y por último la muestra. Se realizan tres medidas en cada punto.

El equipo, a partir de la curva de calibración y la absorbancia obtenida de la muestra y siguiendo la ley de Lambert-Beer tal y como se describe en el apartado 2.4.2.- “Equipo de medida por absorción atómica”, nos proporciona el valor de la concentración de níquel de la muestra. Como control, se introduce una muestra de concentración conocida que no sea una disolución utilizada en la realización de la curva de calibración. El valor obtenido deberá estar dentro de un margen del +/-5 % del valor real. De no ser así se prepararán nuevos patrones y se volverán a medir las muestras. En el caso de que la medida de la muestra en este equipo supere la concentración máxima a la que se ha calibrado el equipo, se prepara una dilución de la misma para que entre dentro del rango de concentración de trabajo.

#### **4.6.- Medida en el equipo de centelleo líquido**

Las medidas de la muestra test se realizan en el equipo de centelleo líquido Quantulus 1220, tras haber pasado los controles de funcionamiento que se realizan previos a la medida de cualquier muestra. Estos controles son de dos tipos. Por una parte, son los propios equipos los que autoajustan los fotomultiplicadores con la ayuda de unas emisiones

luminosas que se activan con la medida de cada vial de una muestra. En este ajuste interno no cabe posibilidad alguna de intervención humana. Por otra parte, previamente a la medida de cualquier muestra, se realiza una medida corta de un vial de control que contiene una cantidad conocida de tritio, emisor beta de baja energía, y que produce una tasa de recuento significativa, estadísticamente hablando. Se evalúa la estabilidad de su recuento en el tiempo.

El mantenimiento operativo de estos equipo es básico y consiste en la limpieza del filtro de aire trasero y el vaciado del recipiente del agua de condensación que se realiza semestralmente.

Los viales con las muestras test se introducen en algunos de los huecos de las tres bandejas de que dispone el equipo para alojar los viales. Mediante el software del equipo para adquisición de datos (WinQ de PerkinElmer) se programa para la realización de la medida empleando el protocolo de tritio, como ha quedado establecido en el apartado 3.5.1.1.- "Protocolo de medida". Se programa para que la muestra permanezca previamente en oscuridad en el interior del equipo un mínimo de 6 horas para garantizar la ausencia de fotoluminiscencia en las medidas. En la programación de la medida, se escogen las ventanas de recuento establecidas desde los canales 20 a 420 para la medida de Ni-63 y de 25 a 225 para la medida de Fe-55. Estas ventanas de recuento vienen definidas por la extensión de los espectros observados en la realización de las curvas de extinción de ambos radionucleidos (ver figuras 32, 33, 36, 37 y 38).

Cada vial de centelleo se medirá tres veces un tiempo de recuento mínimo de 60 minutos en cada ciclo y de estas tres medidas se obtendrá su valor medio. Ahora bien, el tiempo de recuento necesario viene determinado por el límite de detección que sea necesario alcanzar, que a su vez depende del tipo de muestra y del propósito de la medida, que en ocasiones incluye la existencia de valores reglamentarios para tal límite. Esto conduce a que, por ejemplo, en el caso de aguas, cuando se mide Ni-63 el tiempo mínimo por ciclo es de efectivamente 60 minutos, mientras que para suelos es de 120 minutos, llegando a necesitar incluso 480 minutos para la medida de este mismo radionucleido en leche.

Por otra parte, la medida del parámetro de extinción SQP, a través de la medida con la fuente externa de Eu-152 que tiene el equipo Quantulus 1220, como se ha expuesto en el apartado 3.5.1.5.- “Determinación de la eficiencia de detección”, necesaria para establecer la eficiencia de detección a aplicar a cada muestra test a través de la correspondiente curva de extinción, se realiza mediante 3 recuentos de 1 minuto de duración cada uno, previos a la medida del centelleo de la muestra.

Los resultados de las medidas se obtienen usando el software de análisis espectral EasyView de PerkinElmer. Se observan los espectros promedios de las 3 recuentos obtenidos por cada muestra, para ver si son correctos y si se observa alguna contaminación o interferencia en ellos. De los resultados se obtienen los valores medios del valor del parámetro SQP y de las tasas de recuento que servirán para determinar la actividad de la muestra.

Con carácter trimestral se mide una muestra blanco. Como ya se ha descrito en el apartado 3.5.1.2.- “Blancos” de este documento, para preparar una muestra blanco de cada radionucleido se lleva a cabo el mismo procedimiento descrito anteriormente sobre una muestra de agua destilada, libre de Ni-63 y de Fe-55. Adicionalmente, se prepara una muestra de blanco si cambiase alguno de los parámetros siguientes: con una nueva caja de viales, siendo ésta de distinto lote al preparado previamente en cada trimestre o si cambiase el lote del portador de hierro o níquel, en su caso, que se emplea en la preparación de las muestras.

El recuento de las muestras blanco se realiza en 3 ciclos de 120 minutos para el análisis de Fe-55 y de 360 minutos para el caso del Ni-63. Estos valores se han establecido como los necesarios para alcanzar los límites de detección requeridos habitualmente en el laboratorio LMBA, que dependen del tipo de muestra y del propósito de la determinación.

## **4.7.- Obtención de resultados**

### **4.7.1.- Determinación del rendimiento de separación**

Se toman  $M_T$  gramos de muestra en los que se llevará a cabo el procedimiento de separación y se adiciona un volumen  $V_p$ , de una disolución de portador de níquel o hierro, en cada caso, cuya concentración es  $C_p$ .

La masa de níquel o hierro adicionada,  $N_p$  será

$$N_p = V_p \cdot C_p \quad (9)$$

Tras la separación radioquímica la muestra se lleva a una masa,  $s$ , con ayuda de la balanza analítica. Se toma una alícuota por pesada,  $b$  y se diluye hasta  $V_m$  en un matraz. En esta disolución se llevará a cabo la medida por absorción atómica para determinar el rendimiento. El resto de la muestra,  $s-b$ , será utilizado para medirla por centelleo líquido.

Para determinar el rendimiento químico obtendremos el valor de la medida por absorción atómica de la concentración,  $C$ . El rendimiento químico,  $\eta$ , se obtendrá entonces aplicando la siguiente relación:

$$\eta = 100 \cdot \frac{C \cdot V_m \cdot s}{b \cdot N_p} \quad (10)$$

Por otra parte, el cálculo de la masa de la muestra que se incorpora finalmente al vial de centelleo,  $M$ , es el siguiente:

$$M = \frac{M_T \cdot (s - b)}{s} \quad (11)$$

#### 4.7.2.- Concentración de actividad

Se realiza el procesado de los recuentos a partir de los datos de las tasas de recuento proporcionadas por el software Easyview del equipo de centelleo líquido determinando la concentración de actividad de Fe-55 y Ni-63, su incertidumbre asociada expresada como la incertidumbre combinada expandida con el factor de cobertura,  $k$ , igual a 2, y el límite de detección. Para ello se ha desarrollado el correspondiente soporte informático.

La actividad por unidad de volumen o masa, es decir, la concentración de actividad,  $a$ , de una muestra determinada se calcula de la siguiente forma:

$$a = \frac{R_m - R_0}{\varepsilon \cdot \eta \cdot M} \cdot e^{\lambda \cdot t} \quad (12)$$

Donde:

$R_m$  es la tasa de recuento de la muestra debido al Fe-55 o al Ni-63, en su caso;

$R_0$  es la tasa de recuento de la muestra blanco;

$M$  es la masa o volumen de la muestra tomada para el análisis;

$\eta$  es el rendimiento de la separación química;

$\varepsilon$  es la eficiencia de detección en la muestra, que se obtiene de la curva de extinción a partir del parámetro de extinción, SQP, que a su vez se obtiene en la medida del vial de la muestra;

$\lambda$  es la constante de desintegración de Fe-55 o al Ni-63, en cada caso;

$t$  es el tiempo transcurrido desde la fecha de referencia a la que haya que expresar el contenido radiológico de la muestra, hasta su recuento por centelleo líquido.

Esta concentración de actividad se puede reescribir de la siguiente forma:

$$a = (R_m - R_0) \cdot w \quad (13)$$

Donde

$$w = \frac{e^{\lambda \cdot t}}{\varepsilon \cdot \eta \cdot M} \quad (14)$$

Es a través de estas dos expresiones en donde se pueden observar los factores que van a influir en la incertidumbre del resultado obtenido al aplicar este método. Serán:

- los valores de las tasas de recuento de la muestra y del blanco (que incluye la influencia del fondo medido por el equipo así como de los productos químicos y demás

materiales empleados en llevar de la muestra original a la muestra test en el vial de centelleo);

- la eficiencia de detección;
- el volumen o masa de la muestra tomada para la determinación de la concentración de actividad;
- el rendimiento químico de la separación radioquímica;
- la diferencia de tiempos entre el establecido como día de referencia y día de recuento, y
- la constante de desintegración de cada radionucleido.

#### 4.7.3.- Incertidumbres

El procedimiento general para el cálculo de incertidumbres es el que aparece en la norma ISO/IEC Guide 98-3 Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995) [48]. Dicha norma conduce al cálculo de la incertidumbre combinada a través de las varianzas de las diferentes variables que intervienen en el cálculo de la concentración de actividad,  $a$ , como:

$$u = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2} \quad (15)$$

que, aplicado a la ecuación (13), resulta ser:

$$\begin{aligned} u_a^2 &= \left(\frac{R_m}{t} + \frac{R_0}{t_0}\right) \cdot w^2 + (R_w - R_0)^2 \cdot u_w^2 \\ &= \left(\frac{R_m}{t} + \frac{R_0}{t_0}\right) \cdot w^2 + \left(\frac{u_w}{w}\right)^2 \cdot a^2 \end{aligned} \quad (16)$$

Siendo:

$t$  el tiempo de recuento de la muestra, en s;

$t_0$  el tiempo de recuento de la muestra blanco, en s;

$u_a$  la incertidumbre estándar de la actividad a;

$u_w$  la incertidumbre estándar del parámetro w.

El primer término de la ecuación (16) se corresponde con la incertidumbre debida al recuento. Y adopta la expresión:

$$u_{rec} = w \sqrt{\left(\frac{R_m}{t} + \frac{R_0}{t_0}\right)} \quad (17)$$

Esta componente de la incertidumbre depende de las tasas de recuento de la medida de la muestra y de la medida del blanco, así como de los tiempos de recuento de ambas medidas. Con lo cual, su valor final dependerá de la propia concentración de actividad de la muestra test y, por lo tanto, no adopta un rango de valores sino que es muy dependiente de esa concentración de actividad. Obviamente, los tiempos de recuento influyen pero tal y como se ha expuesto en el apartado 4.6.- “Medida en el equipo de centelleo líquido”, esos tiempos adoptan unos valores mínimos fijos, que vienen definidos para poder conseguir los valores requeridos de los límites de detección, pudiendo modificarse si fuera necesario. En lo que respecta al valor de la tasa de recuento del blanco, aparte de emplear un equipo de centelleo líquido que tiene los menores niveles de tasa de recuento de fondo del mercado, los viales de centello de polietileno han sido escogidos en el apartado 3.5.1.3.- “Elección de viales” precisamente para que la tasa de recuento del blanco fuera lo más baja posible y, por ende, la incertidumbre de la concentración de actividad.

En cuanto al segundo término, se corresponde con la incertidumbre del parámetro w. Considerando la expresión (14), la incertidumbre de w ( $u_w$ ) se obtiene a partir de la siguiente ecuación (18):

$$\left(\frac{u_w}{w}\right)^2 = \left(\frac{u_\eta}{\eta}\right)^2 + \left(\frac{u_M}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 \quad (18)$$

Siendo:

$u_{\eta}$  la incertidumbre estándar del rendimiento químico  $\eta$ ;

$u_M$  la incertidumbre estándar de la masa o volumen de muestra M;

$u_{\varepsilon}$  la incertidumbre estándar de la eficiencia de detección  $\varepsilon$ , que se obtiene de las gráficas 35 y 40 del apartado 3.5.1.5.- “Determinación de eficiencia de detección” de esta Tesis.

Como se puede apreciar, las incertidumbres de la diferencia de tiempos entre el establecido como el día de referencia y el día de recuento y de la constante de desintegración se han considerado como despreciables dadas la precisión con la que se mide el tiempo, que las incertidumbres de las constantes de desintegración son pequeñas (0,28% para el Fe-55 [4] y 2,2% para el caso del Ni-63 [5]) pero, sobre todo, a que los tiempos empleados, de unos pocos días, no son comparables a los periodos de semidesintegración, de 2,747 años para el Fe-55 y, 98,7 años para el Ni-63, por lo cual las incertidumbres en el factor  $e^{\lambda \cdot t}$  son despreciables [64].

La eficiencia  $\varepsilon$  se obtiene de las correspondientes curvas de extinción, conforme a lo descrito en el punto 3.5.1.5.- “Determinación de eficiencia de detección”. Junto con las correspondientes curvas de extinción de Fe-55 y Ni-63 se han obtenido asimismo los valores de la incertidumbre estándar de la eficiencia  $u_{\varepsilon}$  en función del valor del parámetro de extinción SQP, que se han visto reflejadas en figuras 35 y 40. Dichas incertidumbres se han obtenido a partir de los valores de las incertidumbres de recuento de los valores de eficiencia medidos, de la incertidumbre de la actividad de trazador secundario empleado en cada caso y de la incertidumbre en la medida del parámetro de extinción. Se han calculado empleando el método de Monte Carlo, que permite la ISO/IEC Guide 98-3 (GUM) [48], a través del propio programa QUENCH [60] empleado para determinar las curvas de extinción. Si se observan los valores de incertidumbre estándar de las eficiencias de las curva de extinción obtenidas en los apartados 3.5.1.5.3.- “Calibración de Ni-63. Curva de extinción de Ni-63” para el caso de Ni-63 y 3.5.1.5.4.- “Calibración de Fe-55. Curva de extinción de Fe-55” para el caso de Fe-55, los valores máximos que se pueden obtener de la incertidumbre estándar relativa adoptan los valores de 1,70% para el caso de la medida de Ni-63 y 2,59%

en el caso de la medida de la eficiencia del Fe-55. En general, la incertidumbre relativa es más alta para el Fe-55 que para el Ni-63.

Respecto de los valores de la incertidumbre en la masa o volumen,  $u_M$ , éstas se determinan mediante el empleo de balanzas. Dicha incertidumbre se obtiene aplicando la formulación general, ecuación (15), a la ecuación de cálculo de la masa M, ecuación (11) obtenida en apartado 4.7.1.- “Determinación del rendimiento de separación”, con lo que se obtiene:

$$u_M = M \cdot \sqrt{\left(\frac{u_M}{M_T}\right)^2 + \left(\frac{1}{s-b}\right)^2 \left(u_b^2 + \frac{b^2}{s^2} u_s^2\right)} \quad (19)$$

Siendo:

$u_x$  : la incertidumbre asociada a cada una de las magnitudes, x, que aparecen en la ecuación.

Las alícuotas involucradas se tomarán siempre por pesada en balanza. En el caso de materiales sólidos, se emplea la balanza analítica, cuyo valor típico de incertidumbre registrado es de  $1,54 \cdot 10^{-4}$  g en el rango del gramo, con lo que las incertidumbres típicas relativas serán del orden de 0,008% cuando se midan 2 gramos y 0,031% cuando se mide medio gramo. En el caso de la balanza granataria, que es la que se emplea para medir volúmenes de muestras líquidas del orden de las centenas de mililitros, su valor típico de la incertidumbre es de 0,12 g, con lo que la incertidumbre típica relativa en la medida de dicho volumen sería de 0,03%.

Respecto a la incertidumbre combinada asociada al rendimiento químico,  $u_\eta$ , se obtendrá aplicando la misma ecuación (15) de propagación de incertidumbres a las ecuaciones de cálculo del rendimiento del apartado 4.7.1.- “Determinación del rendimiento de separación”, lo que nos conduce a la expresión siguiente:

$$u_\eta = \eta \cdot \sqrt{\left(\frac{u_C}{C}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_m}}{V_m}\right)^2 + \left(\frac{u_S}{S}\right)^2 + \left(\frac{u_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_P}}{V_P}\right)^2 + \left(\frac{u_{C_P}}{C_P}\right)^2} \quad (20)$$

Donde:

$u_x$  : la incertidumbre asociada a cada una de las magnitudes,  $x$ , que aparecen en la ecuación del cálculo del rendimiento  $\eta$  del apartado 4.7.1.- “Determinación del rendimiento de separación”.

De forma resumida, la incertidumbre relativa combinada de todo este proceso de determinación del rendimiento daría un valor típico de 1,28% para la medida de hierro y de 1,06% para la medida de níquel.

#### 4.7.4.- Cálculo del límite de detección

El cálculo del límite de detección de la concentración de actividad se realiza siguiendo la formulación de la ISO 11929 [10]. Para ello, previamente hay que establecer el límite crítico,  $LC$ , que se obtiene de la ecuación de la concentración de actividad cuando esta vale 0. Es decir, cuando

$$R_m = R_0$$

Con lo que, de la expresión (16) llegamos a:

$$u_a(0) = w \sqrt{\left(\frac{R_0}{t} + \frac{R_0}{t_0}\right)} \quad (21)$$

Teniendo en cuenta la definición del límite crítico como el valor de la incertidumbre de la concentración de actividad cuando ésta es 0, multiplicada por el cuantil de la distribución normal de la probabilidad  $\alpha$  de cometer un error de primera especie ( $k_{1-\alpha}$ ), si se elige, como es práctica habitual, que esta probabilidad sea de un 0,05 se obtendría que  $k_{1-\alpha} = 1,645$ . A este valor lo denotamos como  $k$ . Esto nos conduce a la ecuación (22).

$$LC = k_{1-\alpha} \cdot u_a(0) = k \cdot w \cdot \sqrt{R_0 \cdot \left(\frac{1}{t} + \frac{1}{t_0}\right)} \quad (22)$$

En cuanto al límite de detección, denotado como  $LD$ , siguiendo la norma ISO 11929 [10], éste se calcula como:

$$LD = LC + k_{1-\beta} \cdot u_{LD} \quad (23)$$

siendo  $u_{LD}$  la incertidumbre estándar en la concentración de actividad  $u_a$  cuando tal actividad es justamente el valor del límite de detección. La elección para la probabilidad  $\beta$  de cometer un error de segunda especie se toma, de nuevo, como un 0,05, con lo que  $k_{1-\beta} = 1,645$  e igual de nuevo a  $k$ .

Procedemos a operar para obtener el valor del  $LD$  partiendo de la propia definición del límite  $LD$ .

$$(LD - LC)^2 = LD^2 - 2 \cdot LD \cdot LC + LC^2 = k^2 \cdot u_{LD}^2 \quad (24)$$

Si tenemos en cuenta la incertidumbre estándar de la concentración de actividad de la ecuación (16)

$$(LD - LC)^2 = k^2 \cdot u_{LD}^2 = k^2 \cdot \left[ w^2 \cdot \left( \frac{R_m}{T} + \frac{R_0}{T_0} \right) + a^2 \cdot \left( \frac{u_w}{w} \right)^2 \right] \quad (25)$$

Pero como por la definición del límite de detección,

$$a = LD = (R_m - R_0)w \quad (26)$$

se obtiene la tasa de recuento  $R_m$  que corresponde a ese valor de actividad  $LD$

$$R_m = \frac{LD}{w} + R_0 \quad (27)$$

que se sustituye en la expresión de la diferencia entre  $LD$  y  $LC$ :

$$\begin{aligned} (LD - LC)^2 &= k^2 \cdot \left[ w^2 \cdot \left( \frac{LD}{w \cdot t} + \frac{R_0}{t} + \frac{R_0}{t_0} \right) + LD^2 \cdot \left( \frac{u_w}{w} \right)^2 \right] \\ &= k^2 \cdot \left[ \frac{w \cdot LD}{t} + R_0 \cdot \left( \frac{1}{t} + \frac{1}{t_0} \right) \cdot w^2 + LD^2 \cdot \left( \frac{u_w}{w} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (28)$$

y teniendo en cuenta el valor del límite crítico, podemos reescribir la diferencia anterior como:

$$(LD - LC)^2 = k^2 \cdot \frac{LD \cdot w}{t} + LC^2 + k^2 \cdot LD^2 \cdot \left(\frac{u_w}{w}\right)^2 \quad (29)$$

Despejando, obtenemos finalmente el límite de detección de la concentración de actividad, como:

$$LD = \frac{k^2 \cdot \frac{w}{t} + 2 \cdot LC}{1 - k^2 \cdot \left(\frac{u_w}{w}\right)^2} \quad (30)$$

Se puede observar a través de la ecuación (30) que el límite de detección de la concentración de actividad depende:

- a) del parámetro  $w$ , que a su vez depende la masa o volumen de la muestra, del rendimiento químico y de la diferencia de tiempos entre el establecido como día de referencia y día de recuento (véase ecuación (14));
- b) de la incertidumbre estándar relativa de dicho parámetro  $w$ , que tiene valores inferiores al 5% dada la valoración de las incertidumbres típicas mostradas en el apartado 4.7.2.- “Concentración de actividad” de esta Tesis. Su dependencia no es muy importante porque ese valor está elevado al cuadrado y multiplicado por  $k^2$ , que tiene un valor de 2,70 y restándose todo ello respecto de la unidad, con lo que el denominador de la expresión del LD tiene un valor máximo de 0,9933;
- c) del tiempo de recuento de la muestra  $t$  y
- d) del límite crítico, que, a su vez, depende de nuevo del parámetro  $w$ , del tiempo de recuento de la muestra y del blanco y de la tasa de recuento de dicho blanco (véase ecuación (22)). Es por ello que los tiempos de recuento de algunas muestras, dependiendo del límite de detección requerido,

puedan ser mayores de los tres ciclos de 60 minutos establecidos en el apartado 4.6.- “Medida en el equipo de centelleo líquido” de esta Tesis.

Aplicando esta formulación a la medida de aguas, por ejemplo, los valores que se obtienen para los límites de detección son de alrededor de 22 Bq/m<sup>3</sup> en la determinación de Fe-55 y de 13 Bq/m<sup>3</sup> en la determinación de Ni-63, habiendo tomado en torno a 1 litro de agua para ejecutar el análisis, tal y como puede observarse en las Tablas 29 y 30. En estas tablas se muestran algunos valores típicos que adoptan los parámetros de masa o volumen, rendimiento de separación radioquímica, tiempo total de recuento y los correspondientes límites de detección, LD, que se obtienen aplicando el procedimiento descrito en las condiciones de esta Tesis para diferentes muestras de diferentes matrices. Estos valores de límites de detección, obviamente, son menores que los requeridos (véase apartado 5.2.1.5. “Intervalo de uso, requisitos de incertidumbre y límite de detección” de esta Tesis). Ahora bien, como puede observarse, precisamente para poder alcanzar los límites de detección solicitados, en ocasiones se ha partido un mayor volumen o masa de los establecidos como de rutina en esta Tesis (apartado 4.3. “Pre-tratamiento”). En otras ocasiones, además de esta opción, se ha incrementado el tiempo de recuento, al haber resultado ser algo bajo, aunque superior al 50%, el rendimiento químico obtenido.

Por otra parte, hay que considerar que, en ocasiones, los valores se precisan a una fecha de referencia que no se corresponde, necesariamente, con la de la medida. Esto supone elevar los correspondientes límites de detección por el factor  $e^{\lambda \cdot t}$ , factor que en el caso de Fe-55, puede adoptar un valor relativamente alto dado el corto periodo de semidesintegración de este radionucleido, y dependiendo del tiempo transcurrido desde la fecha de referencia hasta la de medida. Puede verse este ligero efecto en el caso del Fe-55 en la propia Tabla 29 donde se ofrecen los valores que adoptan los límites de detección a fecha de medida y a fecha de referencia, cuando la diferencia en días es la que se observa en la tercera columna y que no va más allá de unos pocos meses. En la Tabla 30 se contempla el nulo efecto de estas correcciones sobre los límites de detección del Ni-63 dado su elevado periodo de semidesintegración.

Matriz	t (min)	Días	M/V	$\eta$ (%)	LD (medida)	LD (referencia)
Agua	180	60	0,400 l	95	39 Bq/m <sup>3</sup>	41 Bq/m <sup>3</sup>
Agua	180	90	0,925 l	94	21 Bq/m <sup>3</sup>	22 Bq/m <sup>3</sup>
Leche	180	100	0,928 l	94	19 Bq/m <sup>3</sup>	20 Bq/m <sup>3</sup>
Truchas	180	95	0,189 kg	95	0,091 Bq/kg	0,097 Bq/kg
Carne	180	60	0,061 kg	92	0,35 Bq/kg	0,37 Bq/kg
Cebada	180	65	0,069 kg	91	0,26 Bq/kg	0,27 Bq/kg
Suelo	180	60	0,0028 kg	96	6,21 Bq/kg	6,47 Bq/kg
Filtros de aire	180	90	971953 l	97	1.71E-05 Bq/m <sup>3</sup>	1.82E-05 Bq/m <sup>3</sup>

*Tabla.- 29 Límites de detección (LD) para Fe-55 en diferentes matrices, tiempos de recuento (t), cantidad de muestra (M/V) y rendimientos de separación radioquímica ( $\eta$ ) a fecha de medida y a fecha de referencia de resultados.*

Matriz	t (min)	Días	M/V	$\eta$ (%)	LD (medida)	LD (referencia)
Agua	180	60	0,400 l	98	29 Bq/m <sup>3</sup>	29 Bq/m <sup>3</sup>
Agua	180	60	0,889 l	97	13 Bq/m <sup>3</sup>	13 Bq/m <sup>3</sup>
Leche	1440	90	0,903 l	59	9,1 Bq/m <sup>3</sup>	9,1 Bq/m <sup>3</sup>
Truchas	180	95	0,184 kg	82	0,068 Bq/kg	0,068 Bq/kg
Huevos	180	90	0,190 kg	61	0,096 Bq/kg	0,096 Bq/kg
Carne	1080	30	0,060 kg	54	0,154 Bq/kg	0,154 Bq/kg
Cebada	180	360	0,182 kg	68	0,078 Bq/kg	0,079 Bq/kg
Suelo	360	360	0,0020 kg	89	4.6 Bq/kg	4.6 Bq/kg
Filtros de aire	180	90	945300 l	96	1.09E-05 Bq/m <sup>3</sup>	1.09E-05 Bq/m <sup>3</sup>

*Tabla.- 30 Límites de detección (LD) para Ni-63 en diferentes matrices, tiempos de recuento (t), cantidad de muestra (M/V) y los rendimientos de separación radioquímica ( $\eta$ ) a fecha de medida y a fecha de referencia de resultados.*

## Capítulo 5.- VALIDACIÓN

### 5.1.- Contexto

Como ya se ha comentado en la Introducción, la revisión de la Guía EURACHEM de 2014 [52], traducida al español en el año 2016, es la que se ha usado como referencia para la propuesta elaborada en el marco de esta Tesis, de la sistemática a seguir para la definición de una estrategia de validación que conduzca a la realización de un protocolo específico de validación para un determinado método radioanalítico, teniendo en cuenta el carácter específico de este tipo de determinaciones y que se manifiesta en:

- Análisis que requieren gran cantidad de tiempo para realizarse. Tiempos de separación radioquímica en ocasiones del orden de una semana laboral y tiempos de recuento que pueden llegar también a la semana, por ejemplo, en las determinaciones por espectrometría alfa.

- Utilización de reactivos que pueden tener un alto impacto medioambiental y que en muchos países tienen un uso restringido y limitado.

- Utilización de sustancias radiactivas como trazadores.

Estos tres puntos nos llevan a considerar que las determinaciones radioanalíticas son caras tanto desde el punto de vista económico como temporal y que, además, tienen o pueden tener un impacto ambiental no desdeñable.

Ahora bien, cualquier proceso de validación de un ensayo se basa en la realización de éste un cierto número de veces variando diferentes y predefinidos parámetros, y también, en la repetición de cada uno de estos ensayos un determinado número de veces, supuestamente de forma idéntica, de manera que podamos extraer conclusiones a partir de los valores medios obtenidos en cada una de las series de repeticiones. Sin embargo, dado el carácter específico de los métodos radioanalíticos comentados en el párrafo anterior, un proceso de validación de este tipo de métodos se deberá de realizar procurando minimizar al máximo el número de determinaciones a llevar a cabo, sin por ello comprometer la calidad de los resultados de validación obtenidos durante el desarrollo de este proceso.

A continuación se va a presentar cuál es el procedimiento de validación que se ha desarrollado, considerando que es de validez general para cualquiera de los métodos que se utilizan en un laboratorio de medidas radiactivas y que, a continuación, se aplicará a los métodos desarrollados en el marco de esta Tesis. Este procedimiento de validación está basado en la experiencia adquirida en el laboratorio y en los diferentes documentos normativos y bibliográficos consultados.

## **5.2.- Procedimiento de Validación**

Para desarrollar el procedimiento de validación de un método, se ha decidido seguir todo un conjunto de pasos. El primer paso es definir la estrategia a implementar y el segundo es desarrollar un protocolo específico para el procedimiento a validar. Hay que puntualizar que parte de los pasos o más bien el esquema a seguir tanto para la estrategia como para el protocolo, es, en muchos pasos, general para cualquier laboratorio, pero se ha tenido en cuenta el carácter específico de las determinaciones que se realizan en un laboratorio de medidas de radiactividad a la hora de realizar clasificaciones y adoptar decisiones.

### **5.2.1.- Estrategia**

La estrategia de validación se desarrolla en diferentes etapas, que se describen a continuación.

#### **5.2.1.1.- Validación/Verificación**

El concepto de validación es claro, pero diferentes organismos la definen de forma distinta. En la siguiente Tabla 31 se presenta las definiciones que tres organismos distintos proporcionan para esta actividad aunque esta tabla no es ni mucho menos exhaustiva.

Definición	Referencia
Confirmación, a través de la aportación de evidencia objetiva, de que se han cumplido los requisitos para un uso o aplicación específico previsto.	ISO 9000 [49]
Confirmación, a través del examen y aportación de evidencias objetivas, de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.	ISO/IEC 17025 [45]
Verificación, donde los requisitos especificados son adecuados para un uso previsto	VIM [65]
<p><sup>a</sup> ISO 9000 define ‘proceso de calificación’, como “el proceso para demostrar la capacidad de cumplir los requisitos especificados”.</p> <p><sup>b</sup> VIM define ‘verificación’ como “aportación de evidencia objetiva de que un elemento dado satisface los requisitos especificados”.</p>	

*Tabla.- 31 Definiciones de validación/verificación.*

Ahora bien, el concepto de verificación no es tan claro y, aunque ha aparecido de forma recurrente en la normativa (ISO 9000, ISO 17025, VIM) [49, 45, 65], su definición nunca ha estado claramente diferenciada de la de la validación, hasta que EURACHEM la introduce en su Guía sobre terminología en las medidas analíticas [68]. Básicamente, la diferencia entre ambos términos radica en la profundidad y alcance de las actividades realizadas en ellas.

Hablamos de validación cuando se trata de un método desarrollado en el propio laboratorio, total o parcialmente, u obtenido a través de publicaciones científicas o documentos, pero cuya validación previa no nos consta. El proceso de validación deberá demostrar que el método funciona, pero también que somos capaces de realizarlo y que además es adecuado al fin, es decir, proporciona los parámetros de validación con unos valores que se mantienen en el rango prefijado por el laboratorio y/o solicitado por el cliente.

Hablamos de verificación cuando el método ya ha sido validado, es decir, ya se sabe que funciona, normalmente por proceder de alguna norma, en cuyo caso se le supone una validación previa antes de ser considerado para su publicación como método normalizado y, además, en dicha norma deberán de aparecer los valores o rangos de valores de los parámetros de validación. En este caso, el laboratorio solo deberá de demostrar que es capaz de implementar dicho método en su laboratorio y, además, que es capaz de obtener los parámetros de validación referenciados en la norma, y por supuesto, que es adecuado al fin, es decir, que cumple con los requisitos predefinidos por el laboratorio y/o por el cliente.

El proceso de validación es, por lo tanto, más general y extenso que el de verificación.

También hay que tener en cuenta que tanto si se trata de un proceso de validación como de verificación, éste debe de actuar sobre todas las etapas del método de ensayo, que en el caso que nos ocupa de determinaciones radiactivas, contiene las siguientes etapas descritas con anterioridad:

- Pre-tratamiento de la muestra (secado, calcinación, destilación, disolución, ...)
- Separación radioquímica, en su caso.
- Medida de la muestra- test o muestra ya preparada.
- Proceso de obtención de resultados o sistemas de cálculo para llegar a obtener valores de actividad, incertidumbres y límites de detección.

En un proceso de definición de la estrategia de validación, el primer paso sería elegir si el método en cuestión va a ser validado o verificado en el proceso de implementación de su uso por el laboratorio.

En esta Tesis, como resultado de esta primera reflexión, elegimos la validación como el proceso que vamos a aplicar a los métodos presentados en este documento.

Adicionalmente, consideramos que, cuando usando un procedimiento ya validado, se participa en ejercicios de intercomparación o ensayos de aptitud, se está realizando un

seguimiento de esta validación que, de alguna manera, podemos considerar como un seguimiento de éste ya que se aplica o bien sobre otras matrices o bien sobre la misma matriz sobre la que se validó el procedimiento pero que seguro que posee características químicas y radiológicas diferentes y, por lo tanto, distintos interferentes. En el caso que nos ocupa presentamos resultados tanto de la validación como del seguimiento del método.

### **5.2.1.2.- Validación interna/externa**

La validación interna es aquella que se realiza en el propio laboratorio, aplicando el método a validar sobre muestras de referencia y, por lo tanto, con valor conocido o sobre muestras artificiales preparadas en el propio laboratorio a partir de materiales de referencia certificados. La preparación de muestras en el propio laboratorio nunca es una actividad recomendada si se trata de matrices sólidas, ya que no se puede garantizar que el material de referencia certificado añadido (generalmente en forma líquida) acabe integrándose en la matriz con las mismas características químicas que tendría en esta matriz si ese analito existiera en ella de forma natural o si se hubiera integrado en ella vía contaminación.

La validación externa se basa en la intercomparación de los resultados obtenidos sobre una muestra con los que obtienen otros laboratorios utilizando el mismo o diferente método, pero trabajando siempre sobre la misma muestra. Esta sistemática esta estandarizada a través de la participación en ejercicios interlaboratorio (“Interlaboratory comparison”, ILC) o en ejercicios de “proficiency test” (PT) y la valoración de los resultados obtenidos. Con objetivos de validación, estos ejercicios pueden ser organizados por el mismo laboratorio, pero es recomendable participar en los ejercicios que organizan organismos acreditados al efecto o bien organismos oficiales con reconocida trayectoria en el área definida.

La selección de una de las vías de validación no excluye la otra y, de hecho, los organismos de acreditación exigen como condición previa a conceder ésta, que el método además de ser validado de forma interna, haya participado en al menos una intercomparación y haya proporcionado en ésta un resultado considerado como aceptable, bien por el organismo organizador o por el propio laboratorio una vez aplicados sus criterios específicos de valoración.

En un proceso de definición de la estrategia de validación, el segundo paso a elegir sería si el método en cuestión va a ser validado de forma interna, externa o mixta.

En esta Tesis, como resultado de esta primera reflexión, hemos elegido la validación interna, completada con la participación en ejercicios de intercomparación interlaboratorios (ILC) y en ejercicios de aptitud (“proficiency test” (PT)), como mecanismos a aplicar a los métodos presentados en este documento, lo que realmente nos lleva a considerar una validación de tipo mixto.

### **5.2.1.3.- Clasificación de matrices**

Sin ánimo de ser exhaustivos, las matrices sobre las que se pueden aplicar los procedimientos de Ni-63 y Fe-55, desarrollados en esta Tesis, así como cualquier otro procedimiento de determinación radiactiva, corresponden a los siguientes segmentos medioambientales:

- Muestras acuosas.
- Muestras sólidas medioambientales (suelo, lodo y sedimentos).
- Muestras orgánicas medioambientales (biota).
- Alimentos (sólidos y líquidos).
- Soportes de captación atmosférica (filtros en cualquiera de sus variantes).

Aunque en esta Tesis, la práctica totalidad de las muestras consideradas ha sido de origen medioambiental, los procedimientos desarrollados se pueden aplicar de forma general también a muestras industriales, incluyendo materiales de construcción; así es que, aunque el procedimiento no se haya validado específicamente sobre ellas, se puede incluir también el siguiente ítem:

- Muestras sólidas de origen mineral (hormigón, materiales de construcción, cenizas de acería, etc.).

Sin embargo, tal y como se ha comentado en el apartado anterior 5.1.- “Contexto”, dado el carácter específico de las determinaciones realizadas en los laboratorios

radioanalíticos, no es ni realista ni conveniente planificar un proceso de validación considerando que éste se va a tener que desarrollar sobre todo tipo de muestras de entre las que el procedimiento de determinación es susceptible de ser aplicado en un laboratorio.

Por lo tanto, y desde el punto de vista de la validación, se considera que estas matrices se pueden agrupar de la siguiente manera:

1.-Muestras acuosas.

2.-Muestras minerales (suelo, lodo y sedimentos, hormigón, materiales de construcción, cenizas de acería, etc....).

3.-Muestras orgánicas (biota y alimentos).

4.-Soportes de captación atmosférica.

Estas cuatro matrices admiten diferentes tipos de pre-tratamiento, que, de forma general, son o bien físico (molienda, tamizado, evaporación, concentración, secado, calcinado, compactación...) o bien químico (lixiviación o disolución de muestras sólidas).

Si se realiza un pre-tratamiento físico, en función del producto final, las 4 matrices introducidas, se pueden reducir a 3, por fusión de las de tipo 2, 3 y 4:

1a.-Agua

2a.-Polvo mineral (molienda y tamizado de las matrices minerales, calcinado y molienda de las orgánicas y de los filtros).

Si se realiza un pre-tratamiento químico, en función del producto final, las 4 matrices introducidas, se pueden reducir a solamente a una:

1b.- Solución acuosa natural o procedente del pre-tratamiento.

Esto parece señalar que, de forma general, bastaría con realizar una validación sobre una muestra acuosa. Sin embargo, cada muestra acuosa así obtenida va a contener un tipo diferente de interferentes en función de la matriz de origen de la que proceda. Así es que, para demostrar la validez de un método es conveniente realizar su validación sobre una muestra que sea la más compleja, desde el punto de vista químico, de entre aquellas a las

que el procedimiento se va a aplicar de forma rutinaria, siendo consciente de que los interferentes que esta muestra contenga van a estar presentes en la disolución acuosa que obtengamos a partir de ella. Se entiende por complejidad química, la existencia de muchos elementos en ella, presentándose en diferentes formas químicas.

En general, de entre las convencionales, la matriz con más interferentes y, por lo tanto la más compleja desde un punto de vista químico, es el suelo. Si de forma rutinaria se empezasen a presentar matrices en un laboratorio susceptibles de ser consideradas más complejas que el suelo, sobre ellas habría que realizar una ampliación de la validación o, en su caso, una verificación del método.

También hay que señalar que aunque se valide sobre la matriz más compleja, sobre los otros tipos de matriz es conveniente realizar un seguimiento del método o verificación, que puede ser, por ejemplo, a partir de una intercomparación, dado que en ocasiones componentes aparentemente sencillos y que no aparecen en el suelo, pueden provocar problemas.

Por lo tanto, dentro de esta estrategia de validación, el tercer paso es definir sobre cuál o cuáles matrices vamos a aplicar el método y sobre qué matriz vamos a desarrollar el proceso principal de validación y sobre qué otra/otras, los análisis de seguimiento o de verificación de Ni-63 y Fe-55.

En esta Tesis, se ha trabajado para desarrollar unos métodos capaces de ser aplicados sobre cualquier tipo de matriz medioambiental, por lo tanto, vamos a elegir de forma prioritaria el suelo como matriz de validación.

#### **5.2.1.4.- Clasificación de métodos:**

En cuanto a los métodos que se aplican y, de forma general, estos se clasifican de dos formas distintas:

Según procedimiento: indirectos o directos, en función de si precisan o no separación radioquímica.

Según aplicación: específicos y generales, en función de si se pueden aplicar tan solo a un *determinado* tipo de matriz o a varias de ellas.

Estas clasificaciones se combinan entre sí para definir cuatro tipos de procedimientos:

T1.- Directos específicos (p.ej. tritio);

T2.- Directos generales (p.ej. gamma);

T3.- Indirectos específicos (p.ej. cesio por separación);

T4.- Indirectos generales (p.ej. uranio).

De forma general, la diferencia entre específicos y generales también radica en el hecho de que el primero de éstos sigue un proceso, desde el pre-tratamiento hasta la medida, incluyendo el proceso de calibración del equipo, que resulta específico de dicho método, mientras que el segundo sigue un proceso que tiene toda una serie de partes comunes con otros métodos, como es el caso por ejemplo de la determinación de uranio por espectrometría alfa, donde solo la parte de la separación radioquímica resulta específica de este método. También hay que indicar que los directos precisaran pre-tratamiento de la muestra de tipo físico, y los indirectos de tipo químico.

Este paso dentro de la definición de la estrategia de validación es importante, ya que si el procedimiento a validar resulta de tipo general, parte de los pasos del método se podrán considerar validados p.ej. en el caso del uranio por espectrometría alfa, la parte de pre-tratamiento, disolución de la muestra, la de electrodeposición y la de medida.

En esta Tesis y con objetivos de validación, consideraremos que los métodos de Ni-63 y Fe-55 son indirectos específicos, tipo 3, o dado que por el momento consideramos que todos los pasos son considerados convenientemente específicos.

#### **5.2.1.5.- Intervalo de uso, requisitos de incertidumbre y límite de detección.**

El último paso para definir la estrategia es la identificación del intervalo de trabajo. Es decir, en el caso que nos ocupa, cuál es el valor mínimo de la concentración de actividad que se quiere llegar a ser capaces de determinar con el método desarrollado. Teóricamente, también es necesario definir un valor máximo, sin embargo, siempre se puede eludir esta

situación considerando que cualquier matriz es susceptible de ser disuelta, o la alícuota que se toma de ella puede ser menor, de manera que nos situemos dentro de un rango de trabajo validado.

La definición de este rango es un paso necesario ya que hay que analizar la linealidad del método en él, o lo que es lo mismo, estudiar si el método desarrollado funciona igual de bien a altas que a bajas concentraciones del analito analizado.

Los requisitos tanto de incertidumbre como de límites de detección que se requieren a un método están relacionados en algunos casos con la existencia de valores reglamentarios que obligan a ello, p.e los que aparecen en la Guía de Seguridad nº 4.1, del Consejo de Seguridad Nuclear, sobre Diseño y desarrollo del programa de vigilancia radiológica ambiental para centrales nucleares [66]. En otros casos son requisitos del objetivo que se persigue al realizar unos determinados análisis y, en otros casos, vienen definidos por los requisitos internos de calidad del propio laboratorio.

Por su propia definición, el límite crítico define la parte inferior del intervalo de trabajo del método a validar. Sin embargo, los hábitos adquiridos en muchos sectores, hacen que se considere este límite inferior del intervalo en el límite de detección.

En el caso que nos ocupa, las determinaciones radiactivas, y tal y como se he señalado en el apartado 4.7.- “Obtención de resultados” de este documento, los valores de la incertidumbre y límites de detección están relacionados con la cantidad de muestra a analizar, el tiempo de medida, el valor del fondo del equipo, examinado a través del valor del blanco y, en su caso, el rendimiento de la separación radioquímica y, por lo tanto, la capacidad analítica del método. Por lo tanto, al establecer valores predefinidos para la incertidumbre y el límite de detección también estamos estableciendo de forma implícita valores para el tiempo de recuento y para la cantidad de muestra a tratar, tal y como se ha tratado en el apartado 4.7.- “Obtención de resultados”.

En esta Tesis, hemos establecido para los procedimientos de determinación de Ni-63 y Fe-55 unos requisitos de límites de detección que vienen definidos por un valor máximo de éste, tanto para Ni-63 como para Fe-55 (a fecha de medida), del orden de 40 Bq/m<sup>3</sup> para muestras líquidas de 0,4 l y del orden de 20 Bq/kg en muestras sólidas, para muestras de

entre 1 y dos gramos de masa seca, sin tener definido un valor mínimo. Estos valores no proceden de un requisito normativo, sino la propia experiencia del laboratorio en cuanto a sus necesidades. En cuanto a la incertidumbre relativa, variable con la concentración de actividad existente en la muestra, vamos a pedir que el método permita alcanzar valores inferiores al 20 %, siempre y cuando la concentración de actividad supere en un orden de magnitud al límite de detección; para valores más bajos de esta actividad habrá que asumir que las incertidumbres relativas pueden ser mucho mayores.

#### **5.2.1.6.- Selección de la estrategia de validación**

En resumen, para cada procedimiento, antes de proceder a su validación, se deben especificar los siguientes puntos:

- A. Si se va a realizar una validación o una verificación.
- B. Si la validación se va a realizar de forma interna o externa
- C. El tipo de método del que se trata (T1, T2, T3 o T4) y a qué tipo de matriz/matrices aplica.
- D. El intervalo de uso, requisitos de incertidumbre y límite de detección.

Además, si la validación se va a realizar de forma interna, se propone la siguiente actuación:

A.- La validación se realizará sobre la matriz/matrices a las que el método aplica, con las siguientes consideraciones:

B.- La validación de los procedimientos directos generales se realizará sobre una cualquiera de las matrices sobre las que aplica, aunque el laboratorio participará siempre que ello sea posible, en ejercicios de intercomparación (ILC) o pruebas de aptitud (PT) sobre las otras matrices, actividades que constituirán la verificación del método.

C.- La validación de los procedimientos indirectos generales se realizará sobre una muestra acuosa procedente de la matriz más compleja de entre aquellas a las cuales el método aplica de entre las designadas de 1 a 4 en el apartado anterior. Aunque el

---

laboratorio deberá participar en ejercicios de ILC o PT sobre los otros tipos de matriz, actividades que constituirán la verificación del método.

D.- La validación de los procedimientos específicos se realizará siempre sobre la matriz a la que aplican.

Como resultado de la aplicación de esta estrategia a los métodos desarrollados en esta Tesis, se ha elegido validar en vez de verificar, realizando una validación de tipo mixto, interna, pero trabajando con materiales de referencia, y externa, participando en intercomparaciones. En cuanto a las matrices, dado que se ha trabajado para desarrollar unos métodos capaces de ser aplicados sobre cualquier tipo de matriz medioambiental, vamos a elegir de forma prioritaria el suelo como matriz de validación.

En cuanto a los métodos, como ya se ha señalado, consideraremos que los métodos de Ni-63 y Fe-55 son indirectos generales, tipo T4.

## **5.2.2.- Protocolo de Validación**

### **5.2.2.1.- Métodos**

#### **5.2.2.1.1.- Factores a valorar**

De forma general, pero también aplicado a los métodos, el protocolo propuesto y seguido en esta Tesis para considerar validados los métodos desarrollados, es el que a continuación se describe:

Se considerará validado un método cuando se den estas condiciones:

1.- Se hayan calibrado los equipos de medida con los materiales de referencia certificados necesarios para la aplicación del método y que deben figurar en el procedimiento que desarrolla éste.

2.- Todos los equipos involucrados en el desarrollo del método a validar estén debidamente mantenidos y controlados, según los procedimientos específicos desarrollados al respecto.

3.- Se conozcan y documenten los factores que vayan a influir en la incertidumbre del resultado obtenido al aplicar este método, así como los valores que éstos adquieren.

4.- Se conozcan y documenten los factores que van a influir en los límites de detección obtenidos con este método, así como los valores que éstos adquieren. En el caso de matrices para las que no existan guías reguladoras, que cumplan con los requisitos establecidos en el procedimiento.

5.- En su caso, si el procedimiento a validar es un método alternativo a otro ya validado, que al menos 10 determinaciones se hayan realizado en paralelo y los resultados hayan resultado comparables aplicando los siguientes criterios:

La dispersión entre los resultados obtenidos aplicando ambos procedimientos, no debe superar el 15 %. Este valor del 15 %, no aplicará si los ensayos a realizar presentan una incertidumbre expandida ( $2u$ ) superior a este valor. En ese caso, se definirá un límite adecuado a los ensayos a realizar, que para resultar adecuado al proceso de validación, no deberá de superar el 25 %.

Las bandas de incertidumbre expandida de los resultados obtenidos ( $2u$ ) aplicando ambos procedimientos, deben solaparse.

6.- Se haya podido establecer la especificidad y rendimiento de separación (cuando sea necesario), reproducibilidad (repetitividad), exactitud, precisión y linealidad del método. Para esto, se siguen las siguientes indicaciones:

6.1.- Se toman, al menos, cuatro muestras con una concentración de actividad de aproximadamente un orden de magnitud por encima del límite de detección esperable del procedimiento. A ellas se les aplica el método de ensayo a validar.

6.2.- Se toman, al menos, otras cuatro muestras con una concentración de actividad de aproximadamente dos órdenes de magnitud por encima del límite de detección esperable del procedimiento. A ellas se les aplica el método de ensayo a validar. Estas muestras de las que se habla en la condición 6, pueden proceder de materiales de referencia (MR) o muestras de actividad conocida, preparadas o no en el

propio laboratorio, o bien se puede utilizar los resultados obtenidos en ejercicios de intercomparación. Para ciertos parámetros, como es la precisión, se pueden considerar muestras aunque no tengan un valor conocido.

### 5.2.2.1.2.- Valoración de resultados

Para la valoración de los resultados se adoptarán las siguientes magnitudes, previamente definidas en la norma ISO 13528 [67] y sus valores de aceptación que a continuación se exponen.

#### **Precisión:**

No hay una única forma de valorar la precisión. El método más extendido es la evaluación de la desviación estándar, SD, calculada como:

$$\bar{a} = \frac{\sum a_i}{n} \quad (31)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (a_i - \bar{a})^2}{n - 1}} \quad (32)$$

Donde:

$n$  es el número de réplicas (al menos cuatro en nuestro caso).

$a_i$  es el valor de concentración de actividad obtenido para cada una de las muestras usando el método en fase de validación.

$\bar{a}$  es el valor medio de las 4 determinaciones de concentración de actividad obtenidos en el laboratorio usando el método en fase de validación.

Igualmente, se puede hablar como desviación estándar relativa,  $SD_{rel}$ , al cociente de SD entre  $\bar{a}$ . Dicho valor adoptará unidades de % y resulta más comparable entre lotes de distintos niveles de concentración de actividad.

Esta forma de evaluación tiene sin embargo, el inconveniente de que no toma en consideración la incertidumbre del resultado y tan solo considera el valor medio

proporcionado, lo que puede conducir a una apreciación distorsionada de la calidad de éste. Por lo tanto, se propone el uso de otro parámetro, parámetro P, procedente del área de la valoración de resultados de intercomparación cuando se requiere tener en cuenta la incertidumbre de los resultados.

$$P = \sqrt{\left(\frac{u_r}{a_r}\right)^2 + \left(\frac{u_{\bar{a}}}{\bar{a}}\right)^2} \times 100\% \quad (33)$$

Donde:

$u_r$  es la incertidumbre estándar del valor de referencia

$a_r$  es el valor de referencia

$u_{\bar{a}}$  es la incertidumbre estándar del valor medio obtenido

$\bar{a}$  es el valor medio obtenido

La precisión, medida a través del parámetro P, deberá ser menor o igual al 15 %. Este valor del 15 %, no aplicará si los ensayos a realizar presentan una incertidumbre combinada expandida (k=2) superior a este valor. En ese caso se definirá un límite adecuado a los ensayos a realizar, que en ningún caso superará al 25 %.

#### **Exactitud:**

Como pasa en el caso de la precisión, hay varios mecanismos para evaluar la exactitud de un método. Los más extendidos son los siguientes:

La forma más habitual de valoración es a través del cálculo del sesgo o error relativo, S, obtenido como:

$$S = \frac{(\bar{a} - a_r) * 100}{a_r} \quad (34)$$

La exactitud deberá ser menor o igual que el 15 %. Este valor del 15 %, no aplicará si los ensayos a realizar presentan una incertidumbre combinada expandida (k=2) superior a

este valor, en ese caso se definirá un límite adecuado a los ensayos a realizar, que en ningún caso superará al 25 %.

Como en el caso de la precisión, la utilización de este parámetro para valorar la exactitud de un método tiene el inconveniente de que no se considera en ningún momento la incertidumbre ni de los resultados obtenidos ni del valor de referencia de la muestra, lo que puede conducir a conclusiones erróneas respecto a las capacidades de un determinado método. Por lo tanto, se propone el uso de otro parámetro,  $u_{test}$ , procedente del área de la valoración de resultados de intercomparación cuando se quiere tener en cuenta la incertidumbre con la que se proporcionan los resultados.

Dicho parámetro se calculará a través de la siguiente expresión:

$$u_{test} = \frac{|a_r - \bar{a}|}{\sqrt{u_r^2 + u_{\bar{a}}^2}} \quad (35)$$

Se considerará el resultado como válido si  $u_{test} < 2,58$ , para un nivel de confianza del 99%.

#### **Reproducibilidad:**

Los resultados de las cuatro medidas de las muestras semejantes se valorarán con el siguiente criterio:

La dispersión de cada una de las actividades halladas con respecto al valor medio del conjunto de cuatro medidas, no debe superar el 15 %. Este valor del 15 %, no aplicará si los ensayos a realizar presentan una incertidumbre expandida ( $2u$ ) superior a este valor. En ese caso se definirá un límite adecuado a los ensayos a realizar, que en ningún caso deberá de superar el 25 %.

La banda de error de cada una de las cuatro medidas debe solaparse con respecto a la del valor medio.

#### **Linealidad:**

Que los resultados obtenidos para los dos lotes de muestras, preparados a diferentes concentraciones de actividad resulten aprobados, indiquen el carácter lineal del método.

### **Rendimiento**

Con objeto de validar el método, se considerará que éste es adecuado para su uso en el laboratorio si el rendimiento de la separación radioquímica supere el 50%.

### **5.2.2.2.- Aplicaciones informáticas de desarrollo propio**

En los casos en los cuales en el desarrollo de un procedimiento se utilice una aplicación informática de desarrollo propio, ésta también deberá ser validada.

Cuando un software vaya a calcular los parámetros: actividad, incertidumbre y LID, hay que tener en cuenta que el primero de ellos se valida con la validación de método descrita en el epígrafe anterior, no así los dos segundos. El proceso de validación es sencillo; se realizará efectuando un cálculo paralelo con calculadora, y guardando registro de él.

Los resultados obtenidos al aplicar este procedimiento de validación a los métodos desarrollados en esta Tesis, aparecen reflejados en el siguiente apartado 5.3.-“ Resultados de la validación de los métodos desarrollados de Ni-63 y Fe-55”.

## **5.3.- Resultados de la validación de los métodos desarrollados de Ni-63 y Fe-55**

En este apartado se va a describir la aplicación del procedimiento de validación descrito en el apartado 5.2.2.- “Protocolo de validación” de esta Tesis a los métodos para la determinación de la concentración de actividad de Ni-63 y Fe-55 desarrollados en ella.

Como ya se ha comentado, el resultado de la aplicación de la estrategia desarrollada, se ha elegido validación en vez de verificación, realizando una validación de tipo mixto, interna pero trabajando con materiales de referencia y además participando en intercomparaciones.

Las etapas del proceso de validación se han cubierto de la siguiente manera, teniendo en cuenta que estos dos procedimientos no son alternativos a otros ya validados, con lo que no aplica la condición quinta descrita en el apartado 5.2.1.1.- “Validación/verificación”:

1.- Se hayan calibrado los equipos de medida con los materiales de referencia certificados necesarios para la aplicación del método y que deben figurar en el procedimiento que desarrolla éste.

2.- Todos los equipos involucrados en el desarrollo del método a validar están debidamente mantenidos y controlados, según los procedimientos específicos existentes al respecto.

3.- Se conozcan y documenten los factores que vayan a influir en la incertidumbre del resultado obtenido al aplicar este método así como los valores que éstos adquieren.

4.- Se conozca y documenten los factores que van a influir en los límites de detección obtenidos con este método, así como los valores que éstos adquieren.

5.- Se haya podido establecer la especificidad y el rendimiento de separación, reproducibilidad (repetibilidad), exactitud, precisión y linealidad del método.

Respecto del ítem número 1, los equipos de medida, el equipo de absorción atómica y los espectrómetros de centelleo líquido, tal y como se ha establecido en los apartados 4.5.- “Cálculo del rendimiento de separación radioquímica por espectrometría de absorción atómica” para el primer equipo y 3.5.1.5.- “Determinación de eficiencia de detección” para los equipos de centelleo líquido en referencia a los análisis de Ni-63 y Fe-55, respectivamente, se calibran empleando patrones de calibración certificados.

Respecto del ítem número 2, los equipos de medida, tanto el equipo de absorción atómica como los espectrómetros de centelleo líquido, tal y como se ha establecido en los apartados 4.5.- “Cálculo del rendimiento de separación radioquímica por espectrometría de absorción atómica” para el primer equipo y 4.6.- “Medida en el equipo de centelleo líquido”

para los equipos de centelleo líquido en referencia a los análisis de Ni-63 y Fe-55, son sometidos rutinariamente a mantenimiento y control.

Respecto del ítem 3, los factores que influyen en la incertidumbre del resultado han sido analizados con detalle en el apartado 4.7.3.- “Incertidumbres” de esta Tesis, analizando asimismo los valores habituales de los mismos.

Respecto del ítem número 4, los factores que influyen en el límite de detección, han sido analizados con detalle en el apartado 4.7.4.- “Cálculo del límite de detección” de esta Tesis, así como los valores que suelen adoptar.

Para realizar el cálculo de los valores que alcanzan los parámetros de validación que aparecen no solo en el ítem 5.-, sino también en el ítem 4.- y 3.- se ha elegido una serie de muestras de suelo, por ser la matriz más compleja químicamente sobre las que se han aplicado los procedimientos de Ni-63 y Fe-55 aquí descritos.

Las características de estas muestras y su origen se describen en los siguientes apartados.

Los resultados de los análisis de validación se han realizado sobre 5 alícuotas a dos concentraciones diferentes. Se han elegido concentraciones que sean unas 10 veces el límite de detección y unas 100 veces dicho límite.

### **5.3.1.- Resultados de la validación del método para Ni-63**

En el caso de Ni-63 se han llevado a cabo medidas en muestras de dos suelos distintos, con concentraciones de actividad distintas, provenientes de materiales de referencia, concretamente de materiales de intercomparación del organismo norteamericano MAPEP. Se han realizado cinco alícuotas a cada concentración de actividad.

Para realizar la valoración de los límites de detección de una forma más general y para establecer el valor típico del mismo, se han realizado las cuantificaciones de concentración de actividad, incertidumbre y límite de detección en términos de actividad, en Bq.

En la siguiente Tabla 32 se muestran los valores medidos en la validación de este método de actividad, incertidumbre (con un factor de cobertura de  $k = 1$ ) y límite de detección, así como los valores que se obtienen de los parámetros  $P$ ,  $SD_{rel}$ ,  $S$  y  $U_{test}$ .

Como puede observarse en dicha tabla, los parámetros de precisión y exactitud resultan aceptables en ambas concentraciones. Los valores que valoran la precisión del método,  $P$  y  $SD_{rel}$ , sí que son algo más altos a baja actividad, precisamente porque a bajas actividades las incertidumbres de recuento son más altas y elevan los valores de la incertidumbre combinada del resultado. Se observa una precisión, dada por el parámetro  $P$ , del 13% para bajas actividades y 4% a actividades del orden de 100 veces el límite de detección. En cualquier caso, cumplen con las condiciones expuestas para la validez del método en cuanto a precisión. En cuanto a la exactitud, se observan valores muy parecidos en las dos concentraciones. Valorada a través del sesgo relativo  $S$ , se obtienen valores del 4% para bajas actividades y 1,7% a actividades 100 veces mayores, aproximadamente, inferiores al valor límite del 15%.

En cuanto a la reproducibilidad, las bandas de error sí que se solapan con respecto al valor medio de actividad, y la dispersión de cada una de las actividades halladas es inferior al valor límite establecido previamente del 15%, aun cuando las incertidumbres relativas de los valores medidos con el factor de cobertura de 2 son superiores al valor del 15% en las evaluaciones a baja actividad. Este solape de las bandas de error puede observarse claramente en las figuras 44 y 45, donde están representados los valores experimentales obtenidos junto con sus incertidumbres, con un factor de cobertura de 2, junto con el valor verdadero de actividad.

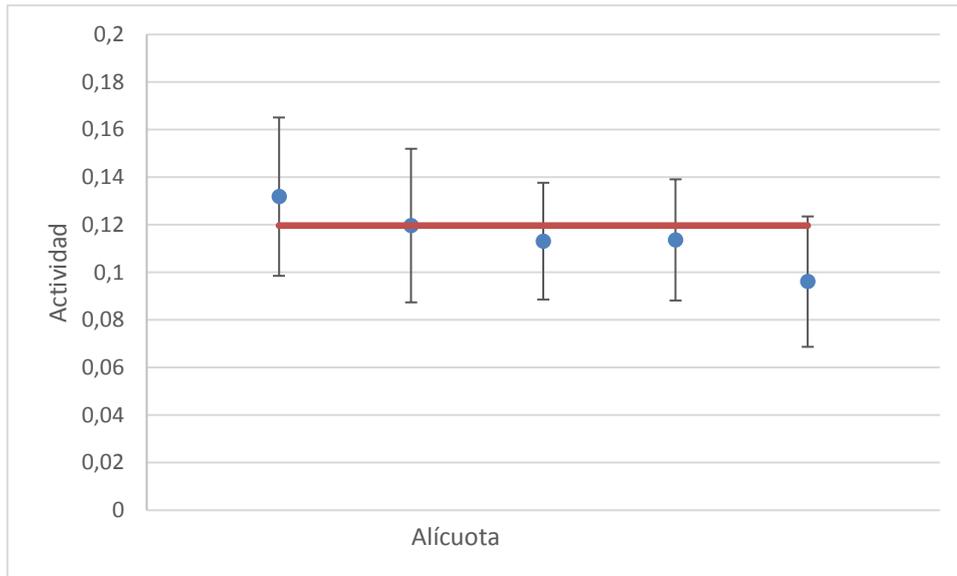


Figura.- 44 Actividades obtenidas, junto con sus incertidumbres ( $k=2$ ), en la validación de Ni-63 en el caso de baja actividad. En rojo, el valor verdadero.

Nombre	Masa, g	Actividad (Bq)	$u_a$ , Bq (k=1)	$u_a/a$ (k=1), %	LD, Bq	Actividad prom. (Bq)	Incert. Prom (k=1)	Dispersión respecto prom. (%)	a - 2u, Bq	a + 2u, Bq	$\eta$ (%)	Actividad Referencia (Bq)	Incert. k=1, Bq	P, %	SD <sub>rel</sub> , %	S, %	$u_{test}$
Val 2018 1	1,79	0,132	0,017	12,55	0,016			14,8	0,099	0,165	58,78						
Val 2018 2	1,79	0,120	0,016	13,49	0,016			4,2	0,087	0,152	55,21						
Val 2018 3	1,79	0,113	0,012	10,84	0,013	0,115	0,0143	-1,5	0,089	0,138	64,96	0,1197	0,00376	12,82	11,24	4,01	0,325
Val 2018 4	1,79	0,114	0,013	11,21	0,013			-1,1	0,088	0,139	60,12						
Val 2018 5	1,79	0,096	0,014	14,26	0,017			-16,3	0,069	0,124	68,41						
Val 2018 6	0,9518	0,952	0,032	3,35	0,013			0,3	0,888	1,016	58,50						
Val 2018 7	0,9518	0,933	0,028	3,01	0,012			-1,7	0,877	0,989	64,32						
Val 2018 8	0,9518	0,915	0,031	3,41	0,011	0,949	0,0318	-3,5	0,853	0,978	71,12	0,9333	0,0190	3,93	3,30	1,65	0,416
Val 2018 9	0,9518	0,999	0,035	3,49	0,013			5,3	0,929	1,069	60,86						
Val 2018 10	0,9518	0,945	0,033	3,50	0,012			-0,4	0,879	1,011	59,12						

Tabla.- 32 Valores Ni-63 obtenidos en la validación del método, con los valores de referencia y los indicadores de la validación

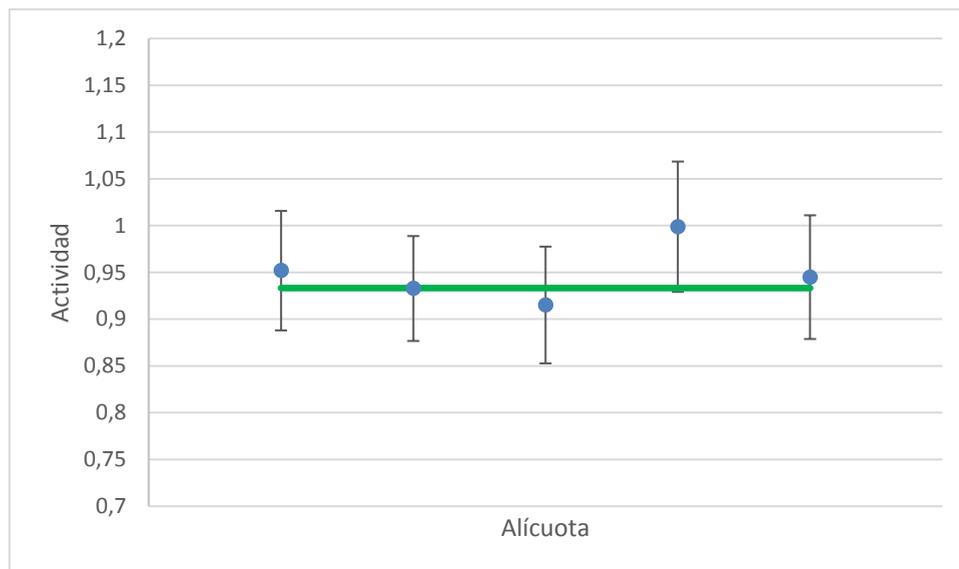


Figura.- 45 Actividades obtenidas, junto con sus incertidumbres ( $k=2$ ), en la validación de Ni-63 en el caso de alta actividad. En verde, el valor verdadero.

En la Figura 46 se puede observar la reproducción de la linealidad observada, donde el coeficiente de la correlación lineal es ligeramente mayor que 1, exactamente, 1,0249, lo que claramente indica el carácter lineal del método.

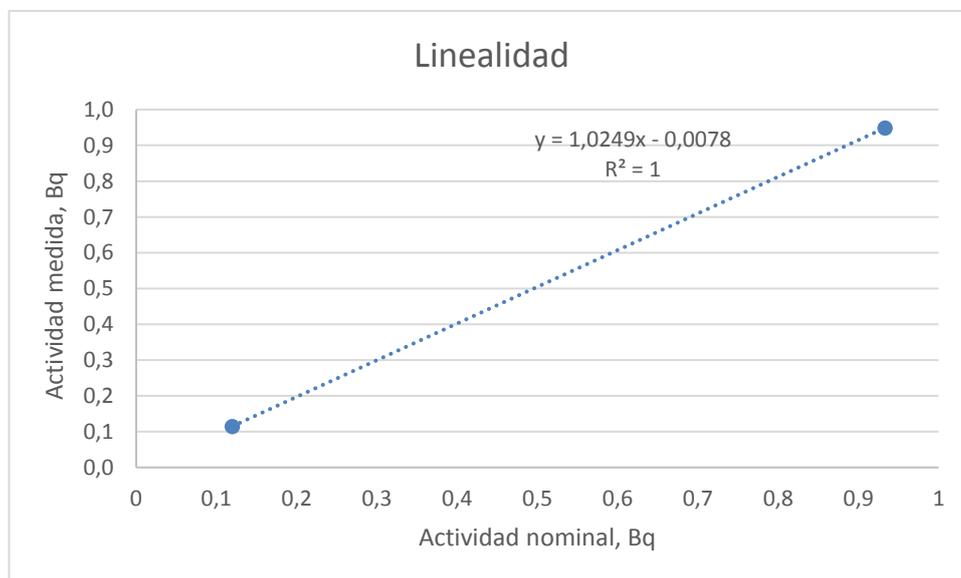


Figura.- 46 Actividades medidas de Ni-63 frente a las actividades de los patrones nominales, con indicación de la línea de ajuste de dichos valores.

En cuanto a los rendimientos observados, todos ellos son mayores del 50%, estando en un rango comprendido entre el 55 % y 71%. Si bien se han presentado valores típicos de

rendimiento en el apartado 4.7.4.- “Cálculo del límite de detección” de esta Tesis, mejores que estos valores, rondando incluso el 95%, hay que tener en cuenta que ésta es precisamente la elegida como matriz más compleja, lo que redundaría en que en muchas ocasiones sea difícil poder conseguir valores tan altos del rendimiento químico.

En lo que respecta a la sensibilidad a los factores que influyen en la incertidumbre combinada total del resultados obtenido, la contribución de la masa a la incertidumbre de la concentración de actividad es despreciable y más a bajas actividades, como puede verse en la tabla 33. El recuento de la muestra blanco, dado que se hace con tiempos de recuento de 3 ciclos de 360 minutos, también tiene una baja contribución, incluso a bajas actividades. Las incertidumbres debidas al rendimiento y a la eficiencia de detección tienen una contribución pequeña pero muy dependiente del rango de actividad, siendo más importante su contribución cuando las tasas de recuento son mayores. La incertidumbre debida al recuento de la muestra es la que tienen más peso en la incertidumbre combinada total.

	<i>Baja actividad</i>	<i>Alta actividad</i>
$\epsilon$	1,16	12,66
$\eta$	2,18	23,76
$M/V$	0,00	0,01
$R_m$	89,36	62,70
$R_0$	7,29	0,87

*Tabla.- 33 Contribución relativa (%) de los diversos parámetros de la medida de Ni-63 a su incertidumbre en los casos de las evaluaciones de la Tabla 32.*

Si se observan los valores de las incertidumbres, en el caso de las muestras de alta actividad, claramente son inferiores al valor máximo de incertidumbre, del 20% establecido en el apartado 5.2.1.5.- “Intervalo de uso, requisitos de incertidumbre y límite de detección”. Ahora bien, en el caso de las muestras de baja actividad teniendo en cuenta que la actividad no supera exactamente en un orden de magnitud al límite de detección, se obtienen incertidumbres relativas son más altas de hasta un 28%, con el factor de cobertura

de  $k=2$ . Pero, si observamos la incertidumbre relativa de la parte no de recuento, ésta tiene un valor máximo del 3,3%, es decir, esos valores de incertidumbres más altos provienen de las bajas tasas de recuento propias de bajas actividades.

En cuanto a los límites de detección, con los tiempos de recuento empleados en estas medidas, que han sido de 3 ciclos de 120 minutos cada uno para cada muestra, se consiguen valores de unos 0,013 Bq. Si dividimos entre las masas empleadas para los distintos análisis, se obtienen valores de entre 7,5 Bq/kg y 13,7 Bq/kg en estas matrices de material sólido. Como se ha establecido en el apartado 4.7.4.- “Cálculo del límite de detección” de esta Tesis, a veces es necesario aumentar los tiempos de recuento para alcanzar los límites de detección demandados, que pueden ser, en ciertas ocasiones, más bajos que éstos.

En cuanto a la validación del software propio utilizado para la obtención de los valores de concentración de actividad, su incertidumbre y el límite de detección, ha sido realizado proporcionando un resultado satisfactorio. No se considera necesario anexar copia del documento de validación.

### **5.3.2.- Resultados de la validación del método para Fe-55**

En el caso de Fe-55 y dado su bajo periodo de semidesintegración, se han llevado a cabo medidas en una muestra de suelo inerte que se emplea habitualmente en el laboratorio LMBA, cogido a 14 metros de profundidad con motivo de una obra civil en Bilbao. Se tomaron 15 g de este suelo, ya preparado, molido y homogenizado. De nuevo, dado que en el protocolo de validación se estableció la realización de al menos cuatro muestras, se ha optado por la validación con 5 muestras a cada concentración de actividad. Por ello, de ese suelo inicial se tomaron 10 alícuotas, por pesada, de alrededor de 1,5 g cada una de ellas. Cinco de ellas se trazaron con aproximadamente 4,2 Bq de Fe-55 procedente de la disolución patrón certificada del PTB [59]. Las otras cinco se trazaron con aproximadamente 42,8 Bq de la misma disolución patrón. Estas actividades añadidas se corresponden con la obtención de resultados del orden de 10 veces el límite de detección del Fe-55 y del orden de 100 veces este límite de detección. Sobre estas 10 alícuotas se llevó a cabo el procedimiento de análisis de Fe-55 descrito en el capítulo 4 de esta Tesis.

De nuevo, para realizar la valoración de los límites de detección de una forma más general y para establecer el valor típico del mismo, se han realizado las cuantificaciones de concentración de actividad, incertidumbre y límite de detección en términos de actividad, en Bq.

En la siguiente Tabla 34 se muestran los valores experimentales obtenidos en la validación de este método de actividad, incertidumbre (con un factor de cobertura de 1) y límite de detección así como los valores que se obtienen de los parámetros  $P$ ,  $SD_{rel}$ ,  $S$  y  $u_{test}$ .

Como puede observarse en dicha tabla, los parámetros de precisión y exactitud resultan aceptables en ambas concentraciones.

Los valores que valoran la precisión del método,  $P$ ,  $SD_{rel}$ , sí que son algo más altos a baja actividad, precisamente porque a bajas actividades las incertidumbres de recuento son más altas y elevan los valores de la incertidumbre combinada del resultado. Se observa una precisión, dada por el parámetro  $P$ , del 12% para bajas actividades y 4,9% a actividades del orden de 100 veces el límite de detección. En cualquier caso, cumplen con las condiciones expuestas para la validez del método en cuanto a precisión.

En cuanto a la exactitud, se observan valores muy parecidos a las dos concentraciones. Valorada a través del sesgo relativo  $S$ , se obtienen valores del 5% para bajas actividades y 0,4% a actividades 100 veces mayores, aproximadamente, muy inferiores al valor límite establecido en el 15%.

Nombre	Actividad (Bq)	u <sub>a</sub> , Bq (k=1)	u <sub>a</sub> /a (k=1), %	LD, Bq	Actividad prom. (Bq)	Incertidumbre prom. (k=1)	Dispersión respecto promedio (%)	η (%)	Actividad Referencia (Bq)	Incertidumbre, k=1, Bq	P, %	SD <sub>rel</sub> , %	S, %	U <sub>test</sub>
Val 2018 1	0,176	0,020	11,28	0,0207			5,1	91,41						
Val 2018 2	0,175	0,020	11,32	0,0206			4,3	93,94						
Val 2018 3	0,143	0,019	13,54	0,0220	0,168	0,020	-14,8	94,05	0,177	0,003	12,04	8,34	-5,38	0,472
Val 2018 4	0,171	0,021	12,20	0,0226			1,9	92,64						
Val 2018 5	0,173	0,020	11,68	0,0215			3,5	92,96						
Val 2018 6	1,792	0,085	4,73	0,0210			-1,3	93,80						
Val 2018 7	1,888	0,081	4,31	0,0223			4,0	93,27						
Val 2018 8	1,921	0,093	4,86	0,0237	1,815	0,084	5,8	93,15	1,821	0,028	4,87	4,70	-0,36	0,073
Val 2018 9	1,738	0,076	4,39	0,0213			-4,2	95,47						
Val 2018 10	1,737	0,084	4,85	0,0211			-4,3	95,88						

Tabla.- 34 Valores de actividad, incertidumbre y límite de detección obtenidos para el Fe-55 en la validación del método, con los valores de referencia y los indicadores de la validación.

En cuanto a la reproducibilidad, las bandas de error sí que se solapan con respecto al valor medio de actividad, y la dispersión de cada una de las actividades halladas es inferior al valor límite establecido previamente del 15%, aun cuando las incertidumbres relativas de los valores medidos con el factor de cobertura de 2 son superiores al valor del 15% en las evaluaciones hechas de las muestras de baja actividad. Salvo un caso, la mayoría de las dispersiones de los valores respecto del valor medio son inferiores al 6%. Este solape de las bandas de error puede observarse claramente en las Figuras 47 y 48, donde están representados los valores experimentales obtenidos de la actividad de Fe-55 junto con sus incertidumbres, con un factor de cobertura de 2, junto con el valor verdadero de actividad.

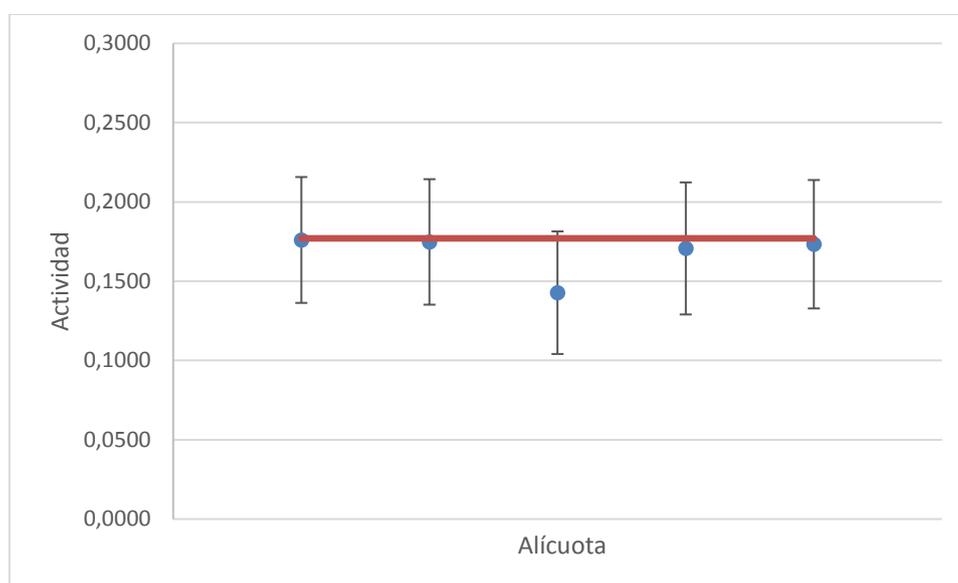


Figura.- 47 Actividades obtenidas, junto con sus incertidumbres ( $k=2$ ), en la validación de Fe-55 en el caso de baja actividad. En rojo, el valor verdadero.

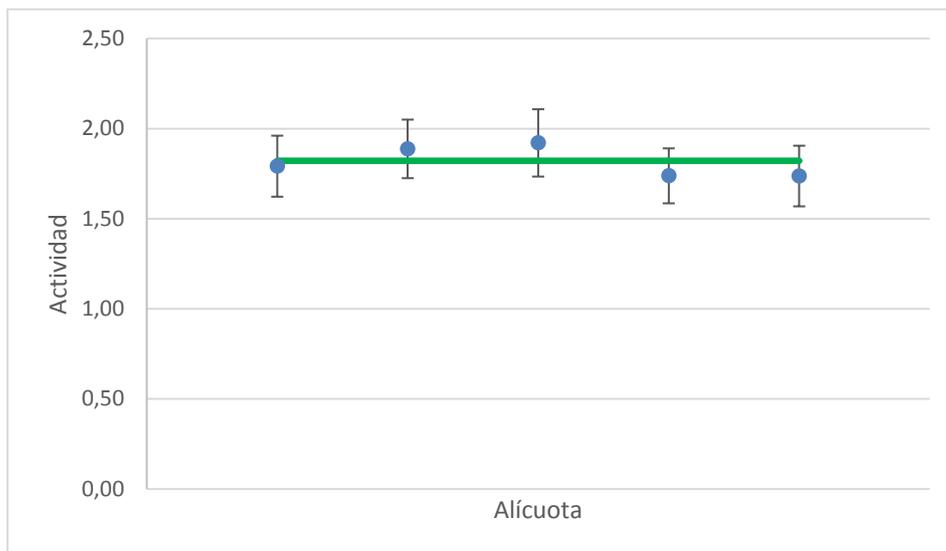


Figura.- 48 Actividades obtenidas junto con sus incertidumbres (  $k=2$ ), en la validación de Fe-55 en el caso de alta actividad. En verde, el valor verdadero.

En la Figura 49 se puede observar la reproducción de la linealidad observada, donde el coeficiente de la correlación lineal es ligeramente mayor que 1, exactamente, 1,0014, lo que indica rotundamente el carácter lineal del método.

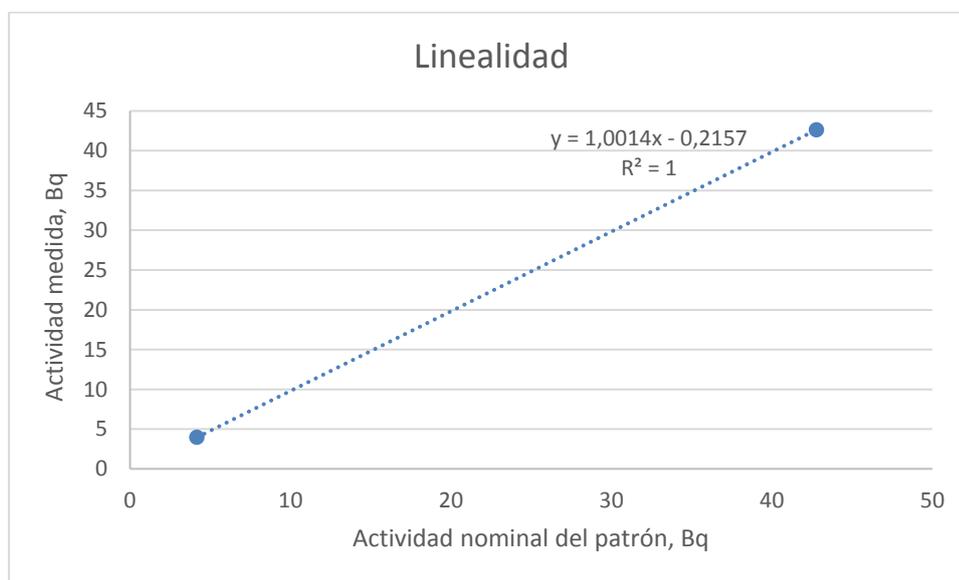


Figura.- 49 Actividades medidas frente a las actividades de los patrones nominales, con indicación de la línea de ajuste de dichos valores.

En cuanto a los rendimientos observados, todos ellos son mayores del 50%, estando en un rango comprendido entre el 91 % y 96%, los cuales se pueden calificar de excelentes. Si bien se han presentado valores típicos de rendimientos en la Tabla 29 de esta Tesis para el análisis del Fe-55, en este caso, y a pesar de ser un suelo, matriz compleja, también se han obtenido valores altos del rendimiento químico.

En lo que respecta a la sensibilidad a los factores que influyen en la incertidumbre combinada total del resultado obtenido, la contribución de la masa a la incertidumbre de la concentración de actividad es despreciable, como puede verse en la Tabla 35. El recuento del fondo, dado que se hace con tiempos de recuento de 3 ciclos de 120 minutos, también tiene una baja contribución, a bajas actividades del orden del 12% y del 1% a altas actividades, aunque inferior que en el caso del análisis del Ni-63, dado que los tiempos de recuento del blanco ahora son menores. La contribución de la eficiencia de detección es del orden del 7% cuando las actividades son bajas pero su valor tiene más peso a altas actividades. Ya se ha establecido en el apartado 4.7.3.- “Incertidumbres” que su incertidumbre relativa es más alta para el Fe-55 que para el Ni-63, además de ser más baja la eficiencia para el Fe-55. Con lo que la eficiencia pasa a tener un valor preponderante a altas tasas de recuento. La contribución del rendimiento está entre el 5 y el 27%, mayor de nuevo a altas tasas de recuento. Por último, la incertidumbre debida al recuento de la muestra es la que tiene más peso en la incertidumbre combinada total para actividades bajas, como era de esperar. A altas actividades, su contribución es del mismo orden de magnitud que el de la eficiencia y el del rendimiento.

	<i>Baja actividad</i>	<i>Alta actividad</i>
$\epsilon$	7,48	41,59
$\eta$	4,91	27,30
$M/V$	0,00	0,00
$R_m$	75,92	30,47
$R_0$	11,69	0,65

*Tabla.- 35 Contribución relativa (%) de los diversos parámetros de la medida de Fe-55 a su incertidumbre en los casos de las evaluaciones de la Tabla 34.*

Si se observan los valores de las incertidumbres, de nuevo encontramos que en el caso de las muestras de alta actividad, claramente son inferiores al valor máximo de incertidumbre, del 20% establecido en el apartado 5.2.1.5.- “Intervalo de uso, requisitos de incertidumbre y límite de detección”. Ahora bien, en el caso de las muestras de baja actividad, teniendo en cuenta que su actividad no supera un orden de magnitud al límite de detección, la incertidumbre relativa resulta ser algo mayor, de hasta un 26% con el factor de cobertura de  $k=2$ . Pero la incertidumbre relativa de la parte no de recuento tiene un valor máximo del 2,1%, con lo que se satisface el requisito establecido en dicho apartado. Esto es, esos valores de incertidumbres más altos provienen de las bajas tasas de recuento propias de bajas actividades.

En cuanto a los límites de detección, con los tiempos de recuento empleados en estas medidas han sido de 3 ciclos de 60 minutos cada uno para cada muestra y se consiguen valores de alrededor de 0,021 Bq. Si dividimos entre las masas empleadas para los distintos análisis, se obtienen valores de alrededor de 14 Bq/kg. Este valor está por debajo del requerido inicialmente de 20 Bq/kg en las condiciones de referencia establecido en el apartado 5.2.1.5.- “Intervalo de uso, requisitos de incertidumbre y límite de detección”. No obstante, tal y como se ha establecido en el apartado 4.7.4.- “Cálculo del límite de detección” de esta Tesis, a veces resulta necesario aumentar los tiempos de recuento de las muestras para alcanzar los límites de detección requeridos por algunos clientes, que pueden ser más bajos que éstos.

En cuanto a la validación del software propio utilizado para la obtención de los valores de concentración de actividad, su incertidumbre y el límite de detección, ha sido realizado proporcionando un resultado satisfactorio. No se considera necesario anexar copia del documento de validación.

### **5.3.3.- Resultados del seguimiento del método propuesto para la determinación del Ni-63 y del Fe-55**

Tal y como se ha expuesto anteriormente, hay que señalar que aunque se haya validado sobre la matriz más compleja, suelo, es conveniente realizar un seguimiento de la bondad del método, aplicándolo sobre otros tipos de matriz medioambientales, dado que, por una parte, componentes elementales y aparentemente sencillos pueden provocar problemas y, por otra parte, hay que tomar en consideración que no hay dos suelos iguales, con lo que diferentes suelos, presentan diferentes interferentes a aquellos que han presentado los utilizados en la validación.

Para llevar a cabo este seguimiento se ha planificado la participación rutinaria en distintos ejercicios de intercomparación y ejercicios de “proficiency test” (PT) de distintos organismos públicos de referencia. Hasta el momento de la presentación de esta Tesis, los ejercicios se han realizado sobre una matriz de agua y dos de suelo. El laboratorio participa en todos aquellos ejercicios en los que se evalúe Ni-63 y Fe-55 sobre cualquier matriz. Sin embargo, en el caso de estos dos radionúclidos, únicamente nos hemos encontrado con estas dos matrices en la oferta de ejercicios de intercomparación o ejercicios (PT) hasta el momento actual.

Para realizar las valoraciones de los resultados obtenidos en estos ejercicios, se llevarán cabo las evaluaciones de los parámetros del sesgo relativo,  $S$ , y del  $u_{\text{test}}$ . Se puede observar en la Tabla 36 los valores medidos de concentración de actividad, junto con sus incertidumbres ( $k=1$ ) y límites de detección, de cada una de las 3 alícuotas preparadas en el laboratorio para cada ejercicio, sus valores medios así como los valores de referencia de la concentración de actividad de cada ejercicio, junto con sus incertidumbres. Asimismo, se muestra la valoración en términos del sesgo relativo,  $S$ , y del parámetro  $u_{\text{test}}$ .

Bajo la columna origen se refleja el organismo organizador del ejercicio de intercomparación o ejercicios de “proficiency test” (PT) y el año de la evaluación. En el caso del Consejo de Seguridad Nuclear, CSN, se trata de ejercicios de intercomparación, mientras que en el caso del organismo norteamericano MAPEP, se trata de ejercicios de “proficiency test” (PT).

Como se ve en la tabla 36, hay que destacar que los valores evaluados tienen rango de concentraciones de actividad distintas, tanto para el Fe-55 como para Ni-63. En el caso

---

del agua de unas 50 veces por encima del límite de detección, y en el caso de los suelos con rangos comprendidos entre 20 y 40 veces por encima del límite de detección.

En los 3 ejercicios presentados, los valores medidos por el laboratorio han sido dado como aceptados por las distintas evaluaciones de los diferentes ejercicios de acuerdo a sus formas propias y distintas de evaluación de cada organismo.

Asimismo, la valoración de estas verificaciones en términos del sesgo relativo,  $S$  y del parámetro  $u_{\text{test}}$ , resulta aceptada en todos los casos de acuerdo a la valoración de los resultados expuesta en el punto 5.2.1.1.2 de esta Tesis. En el primer caso, el de la intercomparación del CSN, la dispersión definida como adecuada al fin por los organizadores fue del 20% tanto para el Fe-55 como para Ni-63. Por lo tanto, para la evaluación del sesgo relativo se toma ese valor límite, que únicamente es ligeramente superado por el valor que hemos obtenido del Fe-55. Dada la pequeña diferencia, se admite como válido.

Como se puede observar a la vista de los resultados obtenidos, se puede considerar que los dos métodos de análisis están correctamente validados para su uso como métodos rutinarios en nuestro laboratorio.

Análisis	Origen	Matriz	Actividad, Bq/l	u, Bq/l (k=1)	LD, Bq/l	Actividad promedio, Bq/l	Incertidumbre k=1	Actividad Referencia (Bq/l)	Incertidumbre k=1, Bq/l	u <sub>test</sub>	S, %
Fe-55	CSN-2019	Agua	18,9	0,47585	0,371						
Fe-55	CSN-2019	Agua	17,84	0,4738	0,377	18,53	0,48	15,4	3,1	0,999	20,35%
Fe-55	CSN-2019	Agua	18,86	0,47555	0,384						
Ni-63	CSN-2019	Agua	12,13	0,2749	0,251						
Ni-63	CSN-2019	Agua	12,25	0,2565	0,244	12,06	0,26	11,8	2,4	0,109	2,23%
Ni-63	CSN-2019	Agua	11,81	0,26175	0,215						

Análisis	Origen	Matriz	Actividad, Bq/kg	u, Bq/kg (k=1)	LD, Bq/kg	Actividad promedio, Bq/kg	Incertidumbre k=1	Actividad Referencia (Bq/kg)	Incertidumbre k=1, Bq/kg	u	S, %
Fe-55	MAPEP-2018	Suelo	550	16,8	19,4						
Fe-55	MAPEP-2018	Suelo	516	13,2	15,3	523,67	14,40	512	76,8	0,149	2,28%
Fe-55	MAPEP-2018	Suelo	505	13,2	14,4						
Ni-63	MAPEP-2018	Suelo	632,1	17,8	20,3						
Ni-63	MAPEP-2018	Suelo	743,3	14,7	12,0	711,67	15,40	765	115	0,460	-6,97%
Ni-63	MAPEP-2018	Suelo	759,6	13,7	11,6						

Análisis	Origen	Matriz	Actividad, Bq/kg	u, Bq/kg (k=1)	LD, Bq/kg	Actividad promedio (Bq/kg)	Incertidumbre k=1	Actividad Referencia (Bq/kg)	Incertidumbre k=1, Bq/kg	u	S, %
Fe-55	MAPEP-2019	Suelo	396,9	14,005	19,1						
Fe-55	MAPEP-2019	Suelo	374	11,49	12,6	376,83	12,17	344	8	2,254	9,54%
Fe-55	MAPEP-2019	Suelo	359,6	11,015	12,6						
Ni-63	MAPEP-2019	Suelo	526,8	12,97	15,0						
Ni-63	MAPEP-2019	Suelo	557,1	13,78	13,0	536,13	12,75	519	11	1,018	3,30%
Ni-63	MAPEP-2019	Suelo	524,5	11,495	11,4						

Tabla.- 36 Análisis de los resultados obtenidos en el seguimiento del procedimiento de determinación de Ni-63 y de Fe-55.

## Capítulo 6.- CONCLUSIONES

En la actualidad los procesos de D&D (Desmantelamiento y Clausura) de instalaciones nucleares son uno de los retos tecnológicos y logísticos a los que se enfrenta el sector nuclear en el momento actual. Además de los productos de fisión y restos del combustible, y como resultado de procesos de activación neutrónica, se producen gran cantidad de radionucleidos artificiales que requiere que dichos materiales deban de ser clasificados radiactivamente para determinar su clasificación como residuo radiactivo. Sin embargo, también durante el proceso de desmantelamiento, estos radionucleidos pueden ser emitidos al medioambiente, donde deberán de ser controlados para poder controlar el proceso de D&D y también para garantizar la descontaminación de la zona, objetivo final del desmantelamiento.

Por lo tanto, el desarrollo, implementación y validación en el laboratorio de procedimientos para la determinación de los radionucleidos, cuya presencia es esperable cuando se abordan los procesos de D&D, es de fundamental importancia. Estos procedimientos deben poder realizarse de forma rápida y fiable, alcanzando los límites de detección requeridos por los organismos reguladores.

De entre los radionucleidos que hay que cuantificar para los propósitos ya comentados, se ha elegido el Fe-55 y el Ni-63 para la realización de esta Tesis. Por lo tanto, el presente trabajo se ha centrado en el desarrollo e implementación de un procedimiento para la determinación conjunta de estos dos radionucleidos en muestras medioambientales, aunque también aplicable a matrices de carácter industrial; en este trabajo también se ha propuesto un procedimiento general de validación para métodos radioanalíticos, que posteriormente se aplica al procedimiento aquí desarrollado permitiendo su preceptiva validación previa a ser considerado como un procedimiento de rutina en el laboratorio.

Esta Tesis tiene, por lo tanto, dos facetas, una analítica, de separación y medida de los radionucleidos y otra, de validación del método desarrollado.

Referente a la faceta analítica, hay que señalar que los pasos de cualquier procedimiento de determinación de uno de estos radionucleidos que requieren separación radioquímica se pueden resumir como:

- a) Pre-tratamiento de la muestra para extraer de la matriz sólida el níquel y el hierro contenido en ella, pasándolos a una solución.
- b) Separación radioquímica del níquel y del hierro, para obtener una solución que contenga solo estos elementos.
- c) Determinación del rendimiento de separación, que en este trabajo se ha realizado a partir de las medidas de la concentración del elemento al cual pertenece el radionucleido de interés por espectrometría de absorción atómica.
- d) Medida de la muestra test obtenida en los pasos previos, que en este trabajo se ha realizado usando un espectrómetro de centelleo líquido de ultra bajo fondo.
- e) Obtención de resultados, para proporcionar la concentración de actividad del radionucleido de interés en la muestra, con su incertidumbre y límite de detección.

Dado que el objetivo general de esta Tesis es la optimización, implementación y validación de un procedimiento para la determinación conjunta de níquel-63 y hierro-55 se debe de actuar, desde el punto de vista analítico, en las cinco fases descritas. En esta Tesis, nos hemos centrado en los apartados de pretratamiento de la muestra, separación radioquímica y optimización de los parámetros de recuento; realizándose tan solo breves aportaciones a los apartados de determinación del rendimiento y presentación de resultados.

Respecto a la fase de pre-tratamiento, se ha analizado la bondad de los habituales procesos de lixiviación en vaso cerrado o por horno microondas frente a la fusión alcalina para extraer el Ni-63 y el Fe-55 contenido en la muestra y ponerlo en forma de solución; los resultados obtenidos, cuando se han tratado muestras complejas, típicamente suelos procedentes de diferentes campañas de intercomparación, muestran que la digestión en horno microondas conduce a resultados, para el Fe-55 que, en bastantes ocasiones, se dispersan entre un 20 y un 30% de los valores de referencia. Sin embargo, el pretratamiento a partir de la realización de disgregaciones por fusión alcalina, conduce a resultados que se

dispersan de los valores de referencias entre un mínimo de un 0,3% hasta un -8,3%, diferencias menores que los valores máximos admitidos habitualmente en ejercicios de intercomparación. El Ni-63 no parece estar afectado por este efecto. La explicación es que ciertos minerales de hierro que pueden aparecer en muestras medioambientales son difícilmente solubilizables con digestiones ácidas convencionales [53].

En el caso de muestras de leche, debido a la complejidad de su composición y a la presencia de abundante materia orgánica, estas requerirán de una calcinación previa para la eliminación de la materia orgánica que es destruida completamente. Después de calcinar la muestra se disolverá con ácido nítrico y ya se tendrá la muestra pre-tratada.

Las muestras de aerosoles, vegetales, sedimentos y alimentos llevan un pretratamiento también basado en la calcinación y posterior disolución en ácido nítrico. La posible aparición de residuo insoluble, mayoritariamente debido a la presencia de silicatos, se tratará con mezcla de ácidos con horno microondas.

En el caso de las muestras acuosas, éstas no requieren un pre-tratamiento específico ya que el hierro y el níquel se mantienen en disolución y tras la adición de portadores estables se puede llevar a cabo la preceptiva separación radioquímica.

En cuanto a la fase de separación radioquímica, las siguientes mejoras sobre los métodos más tradicionales se han realizado:

Respecto a la optimización de la precipitación del hierro y del níquel. A la solución obtenida en el pretratamiento se adicionan portadores de hierro y níquel y se ajusta a pH 9 para llevar a cabo la precipitación como hidróxidos del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y el  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  junto con otras especies insolubles a este pH,  $\text{M}(\text{OH})_x$ . Ahora bien, la presencia del resto de especies presentes en la muestra que se encontrarían en estado sólido en forma de hidróxido  $\text{M}_x(\text{OH})_y$  a estos valores de pH, podrían precipitar junto con el hierro y el níquel. La aparición de estos precipitados interfieren con las resinas de separación aniónica que se utilizan para realizar las separaciones radioquímicas, lo que disminuye el rendimiento de la separación, teniendo como efecto secundario el aumento de la incertidumbre de la determinación realizada y el aumento del límite de detección de esta. Como ejemplo, podemos citar el magnesio o el calcio. En este trabajo se ha analizado la posibilidad de trabajar disminuyendo

ese valor de pH. La propuesto es descenderlo hasta alcanzar un valor de 6. Sin embargo a esos valores lo que disminuye fuertemente es la precipitación del níquel ya que a pH menores de 7,5 sigue permaneciendo en disolución, como se observa en las simulaciones realizadas con el software “Medusa-Hydra” [36].

Para paliar este efecto se ha probado e implementado el uso de un complejante de níquel, la dimetilglioxima (DMG). Con su uso, se puede trabajar a pH 6, evitando bastantes de los interferentes más habituales que aparecen en las muestras complejas. Un resumen de los resultados obtenidos, sobre muestras de junco, leche, suelos y truchas, muestran una mejora sistemática en el rendimiento de separación del níquel siempre mayor del 20%.

De forma secundaria y para mejorar la decantación de los precipitados, que son de naturaleza coloidal, se optó por mantener agitación en caliente para mejorar la formación y posterior decantación del precipitado.

Con respecto a la mejora de la precipitación conjunta de hierro y níquel mejora de la purificación del hierro. La utilización de resinas de intercambio iónico es un método ampliamente utilizado en las separaciones analíticas, en ellas el anterior precipitado, en medio clorhídrico, se pasa por una columna de intercambio aniónico AG 1X4; por formación del complejo aniónico  $\text{Fe}(\text{Cl})_4^-$ , el hierro queda retenido en la columna, de donde después será eluido con HCl 0,5 M, pero igualmente puede ser retenido cualquier otro complejo aniónico. Debido a este proceso, otros interferentes posibles también pueden resultar eluidos y acabar formando parte de la muestra test y, de esta manera, provocar una reducción de la eficiencia de detección y, dependiendo del elemento coprecipitado, alterar el espectro energético esperable. Por lo tanto, en este trabajo, se optó por una purificación adicional de dicho precipitado de hierro,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

De entre los diferentes reactivos que se pueden utilizar para realizar esta purificación adicional, se optó por considerar el éter isopropílico, realizando por lo tanto una extracción líquido-líquido de manera que el Fe(III) se extrae (extracción líquido-líquido) de la disolución acuosa en ácido clorhídrico con éter isopropílico en la forma  $(\text{H}^+\text{FeCl}_4^-)_n$ , donde n varía de 2 a 4 dependiendo de la concentración de hierro. La extracción líquido - líquido no es rigurosamente cuantitativa puesto que una fracción puede permanecer sin extraer. En este trabajo se ha observado que después de realizar la primera extracción, el

color amarillento de la muestra todavía denotaba la presencia de hierro en fase acuosa, es por lo que se ha optado por realizar dos extracciones sucesivas, lo que retira completamente el color amarillo debido a que el hierro pasa a la fase orgánica, lo que permite considerar que el proceso total de extracción resulta adecuadamente cuantitativo. El impacto sobre el rendimiento total de la separación radioquímica de este doble proceso es insignificante, resultando ser éste, de forma habitual e independientemente del tipo de matriz, superior al 90%.

Con respecto a la mejora en la fase de purificación del níquel, las mejoras implementadas son las siguientes. En la fase de separación del níquel por medio de la columna cromatográfica Eichrom-Ni® donde el níquel queda retenido y después se eluye, se produce una disminución importante en el rendimiento de separación del níquel debido a la formación de fosfatos insolubles, efecto tanto más importante cuanto mayor sea la presencia de fósforo en las muestras, por ejemplo en las muestras de leche. Para minimizar este problema, se ha procedido a la eliminación de fosfatos por medio de una adición de hierro para su posterior separación por precipitado como  $\text{FePO}_4$ . Los resultados de estos ensayos muestran que aunque los rendimientos no alcanzan los elevados valores que se obtienen en las muestras sin fosfatos, sí que son apreciablemente más elevados que cuando esta adición de hierro no se ha realizado, pasando de valores medios de 63 % a valores de 72%.

Por otra parte, y en cuanto a la presencia de interferentes radiológicos, hay que señalar que aunque los factores de descontaminación de estas resinas sobre los interferentes más reseñables son muy elevados, pueden aparecer bajo determinadas circunstancias. Las únicas soluciones viables serían o realizar una doble separación o una deconvolución espectral numérica. Se propone la doble separación por motivos de minimización de las incertidumbres.

En cuanto a la mejora en la estabilidad a lo largo del tiempo de las muestras test de hierro, se plantea su realización ya que se puede apreciar cómo la misma muestra test va presentando recuentos más bajos a medida que pasa el tiempo, presentando una variación de 2,5 unidades de SQP al día, es decir una disminución en el porcentaje de eficiencia del 0,8 % al día, debido al incremento de color en la muestra test. La utilización de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como

agente decolorante del Fe<sup>3+</sup> disminuye este efecto reduciéndolo a largo a una disminución de 0,4 unidades de SQP al día. También se demuestra en este trabajo, a partir de la validación de las curvas de eficiencia de detección/extinción (mediante la determinación del parámetro SQP), que este efecto de inestabilidad se puede tomar en consideración y sin problemas a partir del uso de estas curvas, lo que no impide el aumento en las incertidumbres y límites de detección de la muestra analizada si se deja pasar un tiempo entre su preparación y su medida por disminución en la eficiencia de detección. Por lo que es mejor solución evitar su fuerte inestabilidad añadiendo H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. De forma colateral hay que señalar que no se ha observado ningún otro tipo de inestabilidad que pudiera comprometer los resultados de la medida ni en las muestras test de níquel ni en la de hierro.

Pasando ahora a lo que se puede considerar el proceso de implementación del procedimiento en un laboratorio, básicamente, lo que se ha hecho es optimizar los parámetros de medida por centelleo líquido:

En primer lugar se han evaluado los protocolos de medida más adecuados para realizar las respectivas medidas, de entre aquellos de que dispone el equipo de centelleo líquido utilizado, el modelo Quantulus 1220 de PerkinElmer. Para el caso del Fe-55, se selecciona directamente el de tritio (H-3). Sin embargo, para el caso el Ni-63 se realizan diferentes pruebas que conducen a considerar que también es el protocolo de H-3 el que conduce a la obtención de una figura de mérito (FOM) más elevada, en promedio, 3 veces superior a la obtenida con el protocolo de C-14 y por lo tanto, es el que se selecciona.

A continuación, se analiza la posibilidad de realizar las muestras blanco utilizando una matriz de agua, como representativa de las diferentes muestras medioambientales (agua, suelo, leche, pescado, carne, huevos y vegetales). Para ello, se realizan blancos con todas estas matrices y con agua y se comparan los resultados obtenidos. En el caso del Ni-63 la dispersión entre el valor máximo y mínimo es del 7,9 % y la desviación estándar del conjunto de valores de 3,0%. En el caso del Fe-55, la dispersión entre el valor máximo y el mínimo es del 8,5 % y la desviación standard relativa del conjunto de valores del 2,8%. En ambos casos estos valores son menores que las incertidumbres de las propias determinaciones de los blancos. También se puede comprobar que todas las matrices solapan sus resultados con los obtenidos para el agua, considerando las barras de error con

un factor de cobertura de  $k=1$ . En conclusión, los valores de blanco son básicamente independientes de las matrices utilizadas para obtenerlos, por ello y debido a la facilidad en preparar muestras blanco de agua y la dificultad de encontrar muestras completamente limpias de todas y cada una de las matrices ambientales objeto de esta Tesis, será el agua la matriz elegida para preparar las muestras blanco.

En cuanto al siguiente ítem, la elección de los viales, una vez analizadas las ventajas e inconvenientes de los de vidrio y los de polietileno, se ha decidido elegir los de polietileno antiestáticos de PerkinElmer que llevan un revestimiento fino de Teflon® en su superficie interior para reducir la difusión de los solventes en el polietileno y el tapón está revestido con una capa de aluminio, como barrera hacia el exterior. Uno de los motivos determinantes ha sido el hecho de que presentan un valor de recuento de fondo de 1,8 cpm, mientras que con un vial de vidrio este valor asciende hasta las aproximadamente 10 cpm, por lo que resulta evidente que los viales de vidrio conducen a límites de detección más altos.

En cuanto a la elección del líquido de centelleo, entre aquellos susceptibles de proporcionar una alta eficiencia y bajo fondo, no mostrar difusión a través de los viales de polietileno y tener un buen nivel de degradación y de estabilidad, se han hecho pruebas experimentales con los siguientes líquidos de centelleo de PerkinElmer: Ultima Gold LLT, Optiphase Hisafe 3 e Insta Gel Plus.

Para el caso del Fe-55 la elección es sencilla, UGLLT proporciona la eficiencia y el FOM más altos de entre los tres líquidos centelleadores y al cabo de 13 días de haber preparado la muestra test, su eficiencia tan solo decae en un 4%, lo que implica una buena estabilidad temporal. El peor de los tres es el Optiphase Hisafe 3, con una eficiencia un 1,5% menor, un valor de FOM un 50% menor y una dudosa estabilidad a 13 días, con decrecimientos en la eficiencia del 35%, con lo que es el más inadecuado. Insta Gel Plus ocuparía una posición intermedia, con valores cercanos a UGLLT y, por lo tanto, también utilizable.

En cuanto al Ni-63, la situación es diferente; los tres líquidos presentan una alta estabilidad temporal que hace que los tres puedan ser usados hasta 14 días con pérdidas de eficiencia del orden del 1%. Esta eficiencia es un 3% mayor para UGLLT que para Optiphase Hisafe 3, y ambos presentan valores del orden de un 12% superiores a los de Insta Gel Plus.

El FOM, al contrario que en la eficiencia, es ligeramente superior (4%) para Optiphase Hisafe 3 que para UGLLT, y ambos, mucho mayores que para Insta Gel Plus. Sin embargo, Optiphase Hisafe 3 presenta otras desventajas, como es el hecho de que no es un producto biodegradable, mientras que sí lo es el UGLLT, y además presenta una toxicidad mucho más elevada. Así es que se elige UGLLT como el líquido centelleador para ambos radionucleidos en este procedimiento.

En cuanto a la relación volumen de muestra/volumen de centelleador, se han hecho ensayos con ratios 10:10 y 17:3 y como era de esperar, un ratio 17:3 mejora la eficiencia en la medida de ambos radionucleidos – un 100% superior para el Fe-55 y un 20 % superior para el Ni-63, con idéntica variación en los valores de FOM. Con lo cual se decide emplear 17 ml de líquido de centelleo y 3 ml de la muestra test disuelta como elección más afortunada de cara a obtener mejores incertidumbres y menores límites de detección en los procedimientos de análisis.

Por último, en este apartado de implementación, se determina las eficiencias de detección a partir de la elaboración de las correspondientes curvas de extinción y su rango de validez en términos de SQP, tanto para el Ni-63 como para el Fe-55. También se obtienen las correspondientes funciones de ajuste que relacionan los valores de SQP con la eficiencias obtenidas en las curvas de extinción. Asimismo, se seleccionan las ventanas de recuento óptimas para la medida de los espectro de ambos radionucleidos.

Se han calculado las diferencias relativas entre las eficiencia experimentales y las obtenidos de la curva de extinción. Para el Ni-63, la máxima diferencia relativa es 1,75 % para el menor valor SQP (máxima extinción); para el Fe-55, la máxima diferencia relativa es 11,06 % para el menor valor SQP (máxima extinción). Las incertidumbres de las eficiencias son superiores si utilizamos la curva de extinción, pero siempre dentro de ser valores muy pequeños, que en ninguno de los casos considerados, ni en el de más alta extinción, alcanza el 2% para el NI-63 y el 3 % para el Fe-55.

Estas curvas de calibración se han validado aplicándolas a muestras inestables a lo largo del tiempo y se ha visto que la actividad que proporcionan para estas muestras es constante, lo que indica que son capaces de corregir correctamente la pérdida de eficiencia de detección debida a la extinción en muestras reales.

La medida de estas muestras en el equipo de centelleo líquido, aplicando el procedimiento optimizado en esta tesis para la separación radioquímica del Ni-63 y del Fe-55, y con las condiciones estudiadas en esta tesis para su medida en un equipo concreto, en este caso el Quantulus 1220 de PerkinElmer, proporcionan unos límites de detección en el entorno de 0,021 Bq para el Fe-55 y 0,013 Bq para el Ni-63. Las incertidumbres dependerán de los volúmenes/masa de muestra considerados, de los tiempos de recuento, y también de la concentración de actividad de los radionucleidos en ella.

Para proceder a la validación de este procedimiento se ha partido de la Guía EURACHEM para elaborar una estrategia general de validación teniendo en cuenta el carácter específico de las determinaciones radioanalíticas que, a continuación, se ha aplicado a los métodos desarrollados en el marco de esta Tesis.

La estrategia desarrollada pide tomar las decisiones pertinentes sobre los siguientes puntos, antes de realizar los experimentos que deben de servir para validar el procedimiento desarrollado:

- A) Decidir si se va a realizar una validación o una verificación.
- B) Decidir si la validación se va a realizar de forma interna o externa.
- C) Decidir el tipo de método del que se trata (T1, T2, T3 o T4) y a qué tipo de matriz/matrices (1f, 2f, 3f, 1q) aplica.
- D) Decidir el intervalo de uso, requisitos de incertidumbre y límite de detección.

Como resultado de la aplicación de esta estrategia a los métodos desarrollados en esta Tesis, se ha elegido validar en vez de verificar, realizando una validación, fundamentalmente interna. Decidimos que el método es de tipo T4 (indirecto general) y que aplica a cualquier tipo de matriz, por lo tanto, siguiendo al estrategia desarrollada, se ha elegido, de forma prioritaria, el suelo como matriz de validación, dado que de entre todas las matrices es aquella que contiene en su interior mayor número de contaminantes y en mayores concentraciones.

Siguiendo el protocolo establecido en esta Tesis se considerará validado un método cuando: se hayan calibrado los equipos de medida; todos los equipos involucrados estén

mantenidos y controlados; se conozcan y documenten los factores que vayan a influir en la incertidumbre del resultado obtenido al aplicar este método y sus valores; se conozcan y documenten los factores que van a influir en los límites de detección obtenidos con este método y sus valores; se haya podido establecer la especificidad y rendimiento de separación, reproducibilidad (repetitividad), exactitud, precisión y linealidad del método aplicándolo al menos a cuatro muestras con una concentración de actividad de aproximadamente un orden de magnitud por encima del límite de detección esperable del procedimiento y a otras cuatro muestras con una concentración de actividad de aproximadamente dos órdenes de magnitud por encima de dicho límite de detección.

En el método desarrollado la calibración y mantenimiento de los equipos está definida y realizada.

Como conclusión general sobre la validación del Ni-63, los parámetros de precisión y exactitud resultan aceptables en ambas concentraciones. Los parámetros que valoran la precisión del método,  $P$  y  $S_{rel}$ , son algo más altos a baja actividad, porque a bajas actividades las incertidumbres de recuento son más altas y elevan los valores de la incertidumbre combinada del resultado. Se observa una precisión, dada por el parámetro  $P$ , del 13% para bajas actividades y del 4% a actividades altas, cumpliendo con las condiciones expuestas para la validez del método en cuanto a precisión. En cuanto a la exactitud, los valores son muy parecidos a ambas concentraciones. Valorada a través del sesgo relativo  $S$ , se obtienen valores del 4% para bajas actividades y 1,7% a altas actividades.

En cuanto a la reproducibilidad, las bandas de error sí que se solapan con respecto al valor medio de actividad, y la dispersión de cada una de las actividades halladas es inferior al valor límite establecido previamente del 25%, valor que hay que considerar en el caso de las muestras de baja actividad, por ser las incertidumbres relativas de los valores medidos con el factor de cobertura de 2, superiores al valor del 15%.

También se puede observar de la linealidad del método, con un coeficiente de la correlación lineal de 1,0249, lo que indica el carácter lineal del método.

Los rendimientos obtenidos están en un rango comprendido entre el 55 % y 71%.

En lo que respecta a la sensibilidad a los factores que influyen en la incertidumbre combinada total del resultados obtenido, es la incertidumbre debida al recuento de la muestra es que tienen más peso de entre todas las consideradas.

En cuanto a los límites de detección, con los tiempos de recuento empleados en estas medidas que han sido de 3 ciclos de 120 minutos cada uno para cada muestra se consiguen valores de unos 0,013 Bq.

Como conclusión general sobre la validación del Fe-55, los parámetros de precisión y exactitud resultan aceptables en ambas concentraciones. Los parámetros que valoran la precisión del método,  $P$  y  $SD_{rel}$ , son algo más altos a baja actividad porque a bajas actividades las incertidumbres de recuento son más altas y elevan los valores de la incertidumbre combinada del resultado. Se observa una precisión, dada por el parámetro  $P$ , del 12% para bajas actividades y 4,9% a altas actividades, cumpliendo con las condiciones expuestas para la validez del método en cuanto a precisión. En cuanto a la exactitud, los valores son muy parecidos a ambas concentraciones. Valorada a través del sesgo relativo  $S$ , se obtienen valores del 5% para bajas actividades y 0,4% para altas actividades.

En cuanto a la reproducibilidad, las bandas de error sí que se solapan con respecto al valor medio de actividad, y la dispersión de cada una de las actividades halladas es inferior al valor límite establecido previamente del 25%, valor que hay que considerar en el caso de las muestras de baja actividad, por ser las incertidumbres relativas de los valores medidos con el factor de cobertura de 2, superiores al valor del 15%. Salvo un caso, la mayoría de las dispersiones de los valores respecto del valor medio son inferiores al 6%.

También se puede observar de la linealidad del método, con un coeficiente de la correlación lineal de 1,0014, lo que indica el carácter lineal del método.

Los rendimientos de la separación química obtenidos están en un rango comprendido entre el 91 % y el 96%.

En lo que respecta a la sensibilidad a los factores que influyen en la incertidumbre combinada total del resultados obtenido, la incertidumbre debida al recuento de la muestra la que tiene más peso en la incertidumbre combinada total para actividades bajas. A altas

---

actividades, su contribución es del mismo orden de magnitud que el de la eficiencia de detección y el del rendimiento.

En cuanto a los límites de detección, con los tiempos de recuento empleados en estas medidas de tres ciclos de 60 minutos cada uno para cada muestra, se consiguen valores de alrededor de 0,021 Bq.

Se ha realizado una verificación posterior del procedimiento participando en distintos ejercicios de intercomparación y “proficiency test”. La valoración de estas verificaciones se llevadas a cabo a través del análisis del sesgo relativo,  $S$  y de  $u_{\text{test}}$ , ha resultado positiva en todos los casos.

Se puede por lo tanto concluir, que el procedimiento desarrollado e implementado en esta Tesis ha resultado correctamente validado y verificado, y además, resulta adecuado para los fines previstos y con los requisitos definidos.

---

## BIBLIOGRAFÍA

[1] Desmantelamiento y clausura de centrales nucleares. Publicaciones Consejo de Seguridad Nuclear, 2016. Referencia SBD-01-05.

[2] IAEA Nuclear Energy Series. Nº NW-T-1.18. Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants. IAEA, Viena 2009.

[3] Reglamento sobre protección sanitaria contra radiaciones ionizantes. RD 783/2001 de 6 de julio. BOE num 178 del jueves 26 de julio de 2001.

[4] Table de Radionucléides Fe-55. Laboratoire National Henri Becquerel. M.M. Bé, V. Chisté, 2009.

[5] Table de Radionucléides. Ni-63. Laboratoire National Henri Becquerel. KRIS/K.B. Lee, 2005.

[6] Xiaolin Hou (2018) Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and nuclear application. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6258-6>.

[7] David R. Lide. (1993-1994), *Handbook of Chemistry and Physics*. 74<sup>TH</sup> CRC Press.

[8] Xiaolin Hou, Lars Frosig Ostergaard, Sven P. Nielsen (2005) Determination of <sup>63</sup>Ni and <sup>55</sup>Fe in nuclear waste samples using radiochemical separation and liquid scintillation counting. *Analítica Chimica Acta* 535: 297-307.

[9] J. Fons-Castells, J. Tent-Petrus, M. Llauradó (2017) Simultaneous determination of specific alpha and beta emitters by LSC-PLS in water samples. *Journal of Environmental Radioactivity* 166: 195-201.

[10] ISO 11929-1:2019 Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the coverage interval) for measurements of ionizing radiation — Fundamentals and application — Part 1: Elementary applications, International Organization for Standardization.

[11] A. Nikiforova, I Taskaeva, R. Kukewa, B. Slavchev. (2006) Determination of <sup>63</sup>Ni in low-level liquid radioactive waste. Institute for Nuclear Research and Nuclear Energy, 72 Tzarigradsko Chaussee, Sofia, Bulgaria 311-321.

[12] E. Holm, B. Oregioni, D. Vas. H. Pettersson, J. Rioseco, and U. Nilsson (1990) Nickel-63: Radiochemical separation and measurement with an ion implanted silicon detector. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* 138, Nº 1: 111-118.

- 
- [13] C. Scheuerer, R. Schupfner, H. Schuttelkopf (1995) A very sensitive LSC procedure to determine Ni-63 in environmental samples, Steel and concrete. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, articles, 193, Nº 1: 127-131.
- [14] I.s. Bhat, R. S. Lyer, and S. Chandramoull (1976) Method for Separation and Measurement of Nickel-63 in Environmental Samples. *Analytical Chemistry*, 48, No. 1: 320-325.
- [15] Bogdan Skwarzec, Elis Holm and Dagmara I. Struminska (2001) Radioanalytical Determination of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Ni}$  in the Environmental Samples. *Chem. Anal.* , 46 :23-30.
- [16] Chang Heon Lee, Kwang Soon Choi, Byoung Chul Song, Yeong-Keong Ha, Kyuseok Song (2013) Rapid separation of nickel for  $^{59}\text{Ni}$  and  $^{63}\text{Ni}$  activity measurement in radioactive waste samples. *J Radioanal Nucl. Chem.* 298: 1221-1226.
- [17] J. H. Kaye, R.S. Strebin, A. E. Nevissi (1994) Measurement of  $^{63}\text{Ni}$  in highly radioactive Hanford waste by liquid scintillation counting. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 180, Nº 2: 197-200.
- [18] Orise/IEAV. Determination of Nickel-63 in Enviromental Samples. AP12 in: ORISE Laboratory Procedures Manual, Revision 6.
- [19] Aluisio Sousa Reis, Junior, Eliane S. C. Temba, Geraldo F. Kastner and Roberto P.G. Monteiro (2012) Radiochemical Separation of Nickel for  $^{59}\text{Ni}$  and  $^{63}\text{Ni}$  Activity Determination in Nuclear Waste Samples. Centro de desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) Brazil.
- [20] Eichrom Technologies, Inc., Analytical procedures "Nickel 63/59 in Water", May 10, 2001.
- [21] R.A. Dewberry, N. E. Bibler, D. P. Diprete (1999) Measured  $^{63}\text{Ni}$  contentents in Savannah River Site high level waste and Defense Waste Procesissing Facility glass product by Ni-selective ion exchange purification and  $\beta$ -decay counting. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 242, Nº 1: 81-89.
- [22] W. Konig, R. Schupfner, H. Schuitelkopf (1995) A fast and sensitive LSC procedure to determine Fe-55 in Steel and concrete. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Articles 193, Nº 1: 119-125.
- [23] James E. Martin, James M. Hylko, and John D. Jones (1988) Measurement of Fe-55 in Reactor Samples by an Intrinsic Germanium Detector. *Appl. Radiat. Isot.*, 39, Nº 3 : 199-201.
- [24] Zeliho Grahek, Martina Rozmaric Macefat (2004) Isolation of iron and strontium from liquid samples and determination of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{89,90}\text{Sr}$  in liquid radioactive waste. *Analytica Chimica Acta* 511: 339-348.
- [25] Celine Augeray, Mouton Magalie, Broustet Nathalie, Perdereau Marie-France, Laconici Chlo, Loyen Jeanne, Fayolle Corinne, Picolo Jean-Louis (2015) Developmen of a protocol

to measure iron-55 in solid matrices in the environment. *Journal of Environmental Radioactivity* 141: 164-173.

[26] Orise/IEAV. Determination of Iron-55 in water. AP13 in: ORISE Laboratory Procedures Manual, Revision 5.

[27] Eichrom Technologies, Inc., Analytical Procedures "Iron-55 in Water", April 30, 2001.

[28] ISO 22515 Water Quality – Iron 55 – Test method using liquid scintillation counting.

[29] ISO/DIS 23655-1 Water Quality – Nickel 59 and Nickel 63 – Part 1: Test method using liquid scintillation counting.

[30] Méthode CETAMA 398 : Dosage du  $^{55}\text{Fe}$ . Marielle CROZET, Céline AUGERAY et al.. DMRC/CETAMA/NT/DO/2019/03/A.

[31] Méthode CETAMA 396 (dosage du  $^{63}\text{Ni}$ ) validée par comparaison interlaboratoires, Marielle CROZET et al. DMRC/CETAMA/NT/DO/2020/08/A.

[32] Maria Helena T. Taddei, Roberto Vicente, Marcelo T. Ferreira, Julio T. Marumo, and Luis A. Albiac Terremoto. Determination of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Ni}$  in spent ion-exchange resins from the IEA-RI reactor (IPEN-CNEN/SP), October 2011 International Nuclear Atlantic Conference-INAC Belo Horizonte, MG, Brazil.

[33] Catalina Gascó, Nuria Navarro, Alicia Alvarez, M<sup>a</sup> Carmen Heras, Ana Suañez The Difficulties of Measuring  $^{55}\text{Fe}$   $^{63}\text{Ni}$  in Environmental Samples. CIEMAT, Madrid, Spain.

[34] Lijuan Song, Lina Ma, Yan Ma, Yonggang Yang, Xiongxin Dai (2019) Method for sequential determination of  $^{55}\text{Fe}$  and  $^{63}\text{Ni}$  in leaching solution from cement solidification. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 319: 1227-1234.

[35] F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez (1989). *Química Analítica Cuantitativa* (13<sup>a</sup> Edición), Madrid, España.

[36] Software Medusa: Chemical Equilibrium Diagrams, Department of Chemistry. KTH Royal Institute of Technology.

[37] Xavier Ortega (1966). *Radiaciones Ionizantes: Utilización y riesgos*. Barcelona, España. Editorial UPC.

[38] *Instrument manual*. Wallac 1220 Quantulus<sup>TM</sup>. Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer. 1220-931-06, September 2002.

[39] Douglas A. Skoog, F. James Holler, Stanley R. Crouch. (2009). *PRINCIPIOS DE ANALISIS INSTRUMENTAL*. Mexico 2009.

[40] AAnalyst 200 User's Guide, Release B, October 2002.

---

[41] William B. Barnett (1984) A calibration algorithm for atomic absorption. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 39, Issue 6: 829-836.

[42] ISO 18589-1:2019 Measurement of radioactivity in the environment – Soil- Part 1: General guidelines and definitions.

[43] Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual. Volume 6: Selection and Application of an Analytical Method. July-2004.

[44] The Fitness Purpose of Analytical Methods. A laboratory Guide to Method Validation and Related topics. Eurachem December 1998.

[45] ISO/IEC 17025:2017 Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, ISO Geneva.

[46] ISO/IEC 17025:1999. Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración, ISO Geneva.

[47] Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. IUPAC Technical Report, *Pure and Applied Chemistry* 74, 835-855.

[48] ISO, 2008. ISO/IEC Guide 98-3 Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). International Organization for Standardization, Geneva.

[49] ISO 9000: 2015 Sistemas de gestión de la calidad — Fundamentos y vocabulario, ISO Geneva.

[50] Validation and Peer Review of U.S. environmental Protection Agency Radiochemical Methods of Analysis. Prepared for: The EPA Forum on Environmental Measurements (FEM) Document Number 2006-01 September 29, 2006. John G. Griggs, Keith D. McCroan.

[51] Performance Standard for Organisations Undertaking Radioanalytical Testing of Environmental and Waste Waters. Environment Agency December 2018 Version 3.

[52] Eurolab España. P.P Morillas y colaboradores. Guía Eurachem: La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos. Una Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Temas Relacionados. Eurachem, 2016.

[53] Germain Bayon, Jean Alix Barrat, Joël Etoubleau. (2009) Determination of Rare Earth Elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in Geological Samples by ICP-MS after Tm Addition and Alkaline Fusion. *Geostandards and Geoanalytical Research*, Volume 33, Issue 1.

[54] Strebin R., Orr R., Kaye J., Fadeff S., Nickel-59 and Nickel-63 Determination in Aqueous Samples. Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA –DOE Methods Compendium RP300; ReferenceEichrom RP300.

[55] L'Annunziata, (2012) Handbook of Radioactivity Analysis. 3rd edition. Academic Press.

[56] M. Herranz, R. Idoeta, A. Abelairas, F. Legarda (2012) Uncertainties in  $^{63}\text{Ni}$  and  $^{55}\text{Fe}$  determinations using liquid scintillation counting methods, Applied Radiation and Isotopes 70 : 1863-1866.

[57] Reagents and Consumables for your Research Needs. PerkinElmer, [www.perkinelmer.com](http://www.perkinelmer.com).

[58] Nickel-63 Calibration certificate. Serial number: 10040; Reference number: PTB-6.11-273/05.2006. Calibration mark: PTB-6.11-10040. Date of calibration: 10.03.2006. Physikalisch-Technische Bundesanstalt. Braunschweig und Berlin.

[59] Iron-55 Calibration certificate. Serial number: 2006-1222; Reference number: PTB-6.11-273/05.2006. Calibration mark: PTB-6.11-2006-1222. Date of calibration: 20.03.2006. Physikalisch-Technische Bundesanstalt. Braunschweig und Berlin.

[60] Software QUENCH: A software package for the determination of quenching curves in Liquid Scintillation counting, basado en el artículo del mismo nombre publicado de Philippe Cassette en Applied Radiation and Isotopes, Volume 109, (2016) Págs. 301 - 307. DOI: 10.1016/j.apradiso.2015.11.048.

[61] A. Baeza, A. Alonso, M. C. Heras (2013) Procedimiento para la conservación y preparación de muestras de suelo para la determinación de la radiactividad. Colección Informes Técnicos 11.2003. Serie Vigilancia Radiológica Ambiental. Procedimiento 1.2. CSN.

[62] Real Decreto 140/2003, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano, de 7 de febrero 2003. Boletín Oficial del Estado, nº45, de 21 de febrero de 2003, p. 7228-7245.

[63] Iron in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. WHO/SDE/WSH/03.04/08.

[64] The uncertainty of the half-life, S. Pommé, 2015. Metrologia 52, S51.

[65] International vocabulary of metrology –Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM 200: 2012, [www.bipm.org](http://www.bipm.org).

[66] CSN, 1993. Guía de Seguridad Nº 4.1 Diseño y desarrollo del programa de vigilancia radiológica ambiental para centrales nucleares. Consejo de Seguridad Nuclear, Madrid.

[67] ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.

[68] V. J. Barwick & E. Prichard (Eds), Eurachem guide: Terminology in Analytical Measurement Introduction to VIM 3 (2011). Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).

---

[69] M. Herranz, R. Idoeta, A. Abelairas, F. Legarda (2011) Uncertainties in  $^{63}\text{Ni}$  and  $^{55}\text{Fe}$  determinations methods, 18<sup>th</sup> International Conference on Radionuclide Metrology and its Applications, 19-23 septiembre, Tsukuba, Japón.

[70] A. Abelairas, R. Idoeta, M. Rodríguez, M. Herranz and F. Legarda (2012) Radioanalytical determination of Iron-55 and Nickel-63 in environmental samples, International Congress of the International Radiation Protection Association (IRPA 13), 13-18 mayo, Glasgow, Reino Unido.